MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON, F. EMICH-GRAZ† · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVIII, DRITTES UND VIERTES HEFT
MIT 52 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 15. AUGUST 1940)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1940

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

aus den **Vereinigten Staaten von Nordamerika** an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVIII. Band **Inhaltsverzeichnis** 3. und 4. Heft

Seite

Müller, R. H. and **A. T. Burtsell.** A Comparative Study of the Micro Methods for Determining Copper with a Photoelectric Colorimeter... 209

Shead, A. C. Cupric Amonia Picrate for the Identification of Copper and Picric Acid 229

Martini, A. Beitrag zur Mikrochemie des Berberins 231

Martini, A. Über einige Unterscheidungsreaktionen der wichtigsten Cinchonaalkaloide 235

Morello, Maria Aurelia. Über den mikrochemischen Nachweis und die Verbreitung des Eisens in den Pflanzen 245

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Contribution from the Chemical Laboratories of New York University

A Comparative Study of the Micro Methods for Determining Copper with a Photoelectric Colorimeter

By

R. H. Müller and A. T. Burtsell[1]

With 16 figures

(Received June 12, 1939)

Colorimetric analysis is burdened with many procedures which are highly empirical, and some of these are dependent upon so many variables as to be quite unreliable. There are more than five hundred journal articles dealing with the colorimetry of copper. Many of these deal with colored precipitates, many with spot tests, and many discuss modifications of known methods. In lists of reagents for the colorimetric determination of copper it is not uncommon to find unusual organic compounds or substances of unknown composition such as vulcanizing accelerators, herbs, drugs, dyes and dye intermediates, biological extracts, etc. A glance at any book on colorimetry will suffice to show that copper is not alone in these respects.

It would seem that the minimum information necessary for the precise evaluation of a method would be a knowledge of (1) the absorption spectrum of the colored solution, (2) the kinetics of color formation and bleaching, and (3) the degree of conformity with *Beer*'s law. The newer instrumental methods provide ample means for obtaining such information, and the purpose of this study was the investigation, in the three directions just mentioned, of selected methods described in the literature which had repeatedly proved useful in the determination of copper. As a rule the chemical aspects of these methods are adequately treated in the literature.

The primary consideration in testing a method, whether used with a visual or a photoelectric colorimeter, is to establish the degree of conformity to the law of *Lambert-Beer*, details of which are set forth in many treatises on optics and experimental physical chemistry. In the following,

[1] Present address of *A. T. Burtsell*, The School of Business and Civic Administration of the College of the City of New York.

only those considerations which are regarded as essential to an intelligent application of photoelectric methods will be presented.

For colored solutions measured in a cell of definite thickness, *Beer*'s law states:

$$I = I_0 e^{-kc} \quad \text{or} \quad \log \frac{I_0}{I} = k\,c$$

where I = intensity of emergent light;
I_0 = intensity of incident light;
c = concentration of colored solution;
k = constant which is a function of the wave length.

Hence, if the values of $\log I_0/I$ are plotted as ordinates against concentration as abscissae, a straight line, with the slope k, which passes through the origin is obtained. While these relationships, hold strictly only for monochromatic light, for practical photoelectric colorimetry a satisfactory straight line relationship can be achieved by using light filters which will isolate quite narrow spectral regions. Usually the absorption bands of colored solutions are sufficiently broad to warrant such a selection of the light source. It is evident that the measurements will be most accurate if the spectral region of the light source coincides with a region absorbed by the colored solution being measured. Some advantages of the linear relationship are: results are easily checked (see below); over the useful range the average slope can be computed; the concentration can be computed from a knowledge of the slope, k, and a single reading.

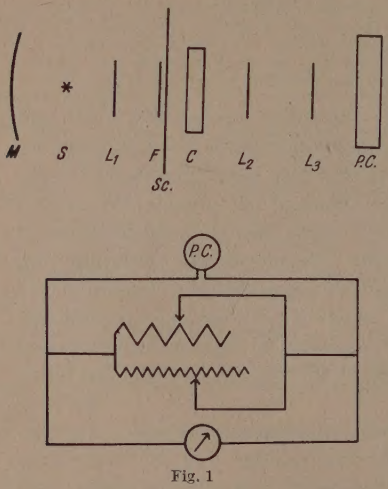


Fig. 1

In any colorimetric method, if the straight line relationship is obtained, the fundamental requirements of colorimetry are being met, and, barring accidental errors, one may be quite certain that in future attempts to use the method the results will be nearly identical with those previously obtained. When studying the results of the present work it should be borne in mind that, where the straight line relationship has been shown to exist, it is only claimed that it was maintained at least as well as indicated. The choice of conditions was admittedly not ideal, as will be seen shortly, and, therefore, we are not in a position to predict how much further the straight line relationship might be found to hold if more ideal conditions were at hand.

The photoelectric colorimeter (Fig. 1) used throughout this work was developed by *R. H. Müller*.[1,2] It employed a single photronic cell, *P. C.*, and twin absorption cells, *C*, movable at right angles to the optical axis. The optical arrangement consisted of the light source, *S*, backed by a spherical mirror, *M*, a short-focus lens, L_1, which rendered the beam parallel, and a holder, *F*, for a suitable light-filter. A pair of lenses, L_2 and L_3, focused the emergent light on the photronic cell, and a partition, *Sc*, kept scattered light out. Fig. 1 also shows the connections between the photronic cell, the microammeter, and the resistances in the circuit that facilitated making adjustments of the photocurrent to the proper value required for full-scale deflection on the meter. The absorption cell *C* is shown in the position at the moment of measurement. Its twin cell is not shown in Fig. 1. In use, one cell contains the solution to be tested and the other contains the blank. The latter is pure solvent if the reagent does not itself have, or develop, a color. When the blank is in place, the photocurrent is a measure of I_0; when the solution to be tested is in place, it is a measure of *I*. A more detailed discussion of this apparatus can be found in the articles referred to above.

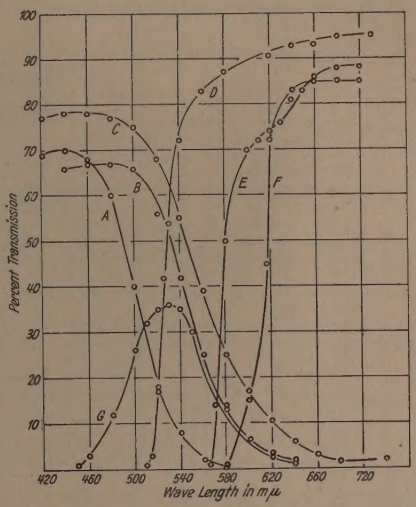


Fig. 2

A Dark-shade theatre blue (3,44 mm); *B* Signal green (6,04 mm); *C* Light-shade blue green # 428 (4,0 mm); *D* Heat resisting yellow-shade yellow # 351 (2,93 mm); *E* Heat resisting red-shade yellow; *F* Red # 245; *G* Sextant green

The filters for selecting the required spectral region are a necessary part of the colorimeter. There was at our disposal a complete set of filters of the Corning glass type, and, although many of the transmission spectra of these filters are listed in the literature, each of the spectra shown in Fig. 2 was again measured on a *Bausch* and *Lomb* spectrophotometer. It was considered advisable to make these measurements because frequently the thickness of the filter used did not correspond to that listed in the literature. The filters constitute a select group since their cut-offs show reasonable differences and are quite sharp. From among them it was always possible to make a choice of spectral region satisfactory for practical purposes. In addition to examining the filters, each colored

[1] *R. H. Müller*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 223 (1935).
[2] *R. H. Müller*, Mikrochem. **11**, 23 (1932).

solution subjected to study was analyzed with the spectrophotometer to determine the shape of its absorption curve.

Copper solutions used throughout these experiments were made up from a stock solution of copper by pipetting out a sample and diluting in a volumetric flask. The stock solution was made by carefully weighing out a sample of *Baker*'s C. P. cupric chloride dihydrate and dissolving it in water in a volumetric flask. The water used had been rendered copperfree by distillation. Copper was determined in the cupric chloride dihydrate by electrodeposition on platinum electrodes; copper found was 37,22% as compared to the theoretical value of 37,26%.

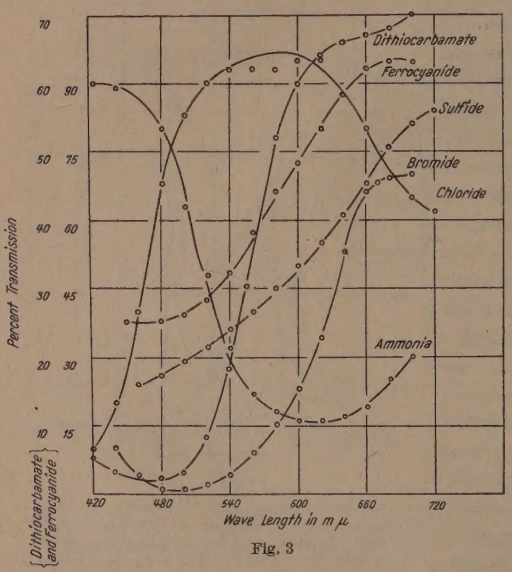


Fig. 3

In the preliminary investigation of each of the methods that were judged worthy of study, instead of plotting $\log I_0/I$ against concentration of copper, it was more expedient to plot transmission vs. copper concentration on semi-log paper. One can readily tell from this plot over what concentration range the method should be tested more accurately. This range extends up to a copper concentration slightly greater than that corresponding to the point beyond which the curve is no longer linear.

As to the terminology used in presenting the experimental findings the following explanations may be useful:

The *Gamma Cu per ml used* represents the concentration of copper after the reagents have been added and the dilutions made, that is, the concentration at the moment of measurement.

The *Average* I_0/I represents the average of readings obtained with at least three samples, each made up fresh from the original stock solution of copper.

The molar extinction coefficient, k, is calculated for each sample by means of the equation

$$k = \frac{\log I_0/I}{c\,t}$$

(t for the cells used is exactly 1 cm; c, in moles per liter, was calculated from *Gamma Cu per ml used*).

The *Average k* is the arithmetical mean of the values calculated for *k*. The average deviation of the mean is used to indicate the precision.

The *Gamma Cu per ml found* is the concentration of copper found by calculation using the *average k*. It is practically the same amount as one would find when the curve is used after making measurements in a regular analysis.

The *percent error* is calculated from *Gamma Cu per ml used* and *Gamma Cu per ml found*.

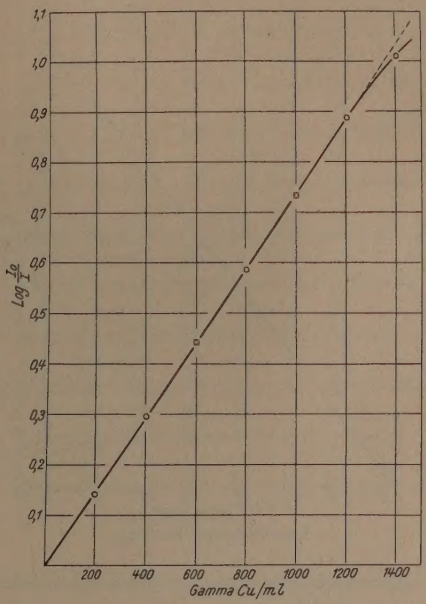


Fig. 4. Cuprammonium Method

The Cuprammonium Method

The blue cuprammonium solution forms the basis for what is perhaps the most widely known colorimetric method. The solution is stable and its transmission spectrum(Fig. 3) possesses a sharp cut-off. It obeys *Beer*'s law over a wide range even when no critical selection of filter is made. However, when the measurements were performed with the red-shade yellow filter the useful range was greatly extended.

The procedure was as follows: to known amounts of the copper solutions, 5 ml of concentrated ammonium hydroxide were added (this amount was previously found to be enough to form the colored complex with

Table I. Cuprammonium Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
200	1,41	0,1492	47,4	203	1,50
400	1,98	0,2967	47,1	404	1,00
600	2,78	0,4440	47,1	605	0,83
800	3,85	0,5855	46,4	797	0,38
1000	5,40	0,7324	46,0	997	0,30
1200	7,70	0,8865	46,8	1208	0,67
1400	10,2	1,009			

Average $k = 46{,}8 \pm 0{,}16$.

the largest concentration of copper tested), and the resulting mixtures were diluted with water. The data in Table I (illustrated in Fig. 4) show that even up to a copper content of 1200 gamma per ml a straight line is maintained. Over this range the error involved is in the neighborhood of one percent.

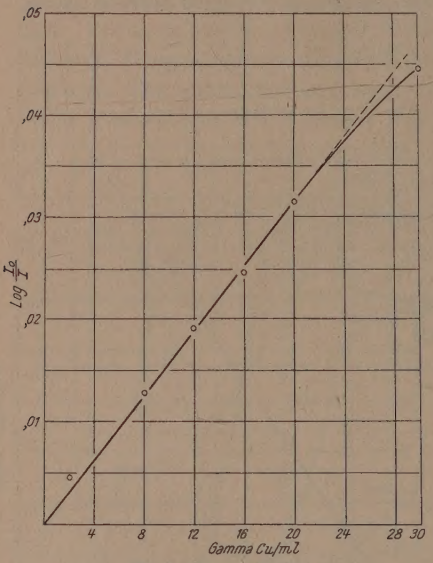


Fig. 5. Chloride Method

In Fig. 4 and succeeding figures, where $log\ I_0/I$ plotted against concentration of copper yields a straight line, only one reading beyond the straight-line portion of the curve is recorded and plotted but enough readings were taken to prove that the straight line relationship really fell off at the place indicated. These data have been omitted so as not to crowd the straight portion of the curves.

The Chloride Method

C. Hüttner, in 1914,[1] determined copper using concentrated hydrochloric acid. He found that the intensity of the yellow color produced reached its maximum at an acid concentration of 28% which is the concentration used here. From the data in Table II (illustrated in Fig. 5) it is seen that *Beer*'s law is obeyed and that one can expect about a two percent error if the concentrations of copper are kept greater than 5 and less than 20 gamma per ml. It was difficult to find a filter for this method as can be understood by examining Fig. 3. A reddish-purple filter No. 587 worked

Table II. The Chloride Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
2,0	1,010	0,0043	(137)		
8,0	1,030	0,0128	102	8,13	1,63
12,0	1,045	0,0191	101	12,2	1,25
16,0	1,058	0,0245	97	15,6	2,50
20,0	1,075	0,0314	100	19,9	0,50
30,0	1,108	0,0445			

Average $k = 100 \pm 0{,}75$.

[1] *C. Hüttner*, Z. anorg. allg. Chem. **86**, 351 (1914).

satisfactorily, transmitting less than one percent between 420 and 680 millimicrons, and rapidly increasing amounts outside these limits. Since the visual spectrophotometer is of little use in these spectral regions the curve for the filter is not shown, but it may be found in the literature.[1]

The Bromide Method

In 1915, *G. Denigès* and *E. Simonot*,[2,3,4] described a method which used the red-violet color obtained by transforming copper salts into cupric bromide. It was tried on the photoelectric colorimeter, following their directions, and found to be very sensitive when used with the dark-shade theatre blue filter but the method was found to be exceedingly unreliable. We had suspected that this would be the case, since the manipulations in the preparation of the reagent are rather involved. *L. H. Lampitt*, in 1926,[5] rejected the bromide method because of manipulative difficulties.

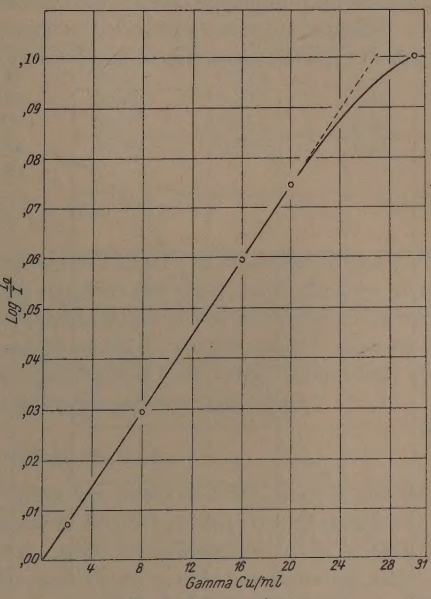


Fig. 6. Bromide Method

Table III. The Bromide Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
2,0	1,017	0,0073	232	1,97	1,50
8,0	1,070	0,0294	233	7,95	0,62
16,0	1,147	0,0596	236	16,1	0,63
20,0	1,187	0,0745	237	20,2	1,00
30,0	1,260	0,1004			

Average $k = 234{,}5 \pm 1$.

[1] Handbook of Chemistry and Physics, 21st ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, p. 1649.

[2] *G. Denigès* and *E. Simonot*, J. Pharmac. Chim. **8**, 186 (1915).

[3] *G. Denigès* and *E. Simonot*, Bull. Soc. pharm. Bordeaux **54**, 337 (1915).

[4] *G. Denigès* and *E. Simonot*, Rép. pharm. **27**, 172 (1915).

[5] *L. H. Lampitt*, Analyst **51**, 327 (1926).

Recognizing that this method was in principle like the hydrochloric acid method, we obtained some freshly prepared, colorless, C.P. 34% HBr solution and, following closely the directions given for the HCl method, we obtained the results recorded in Table III and illustrated in Fig. 6. As judged from the transmission spectrum (Fig. 3) of the colored solution, the

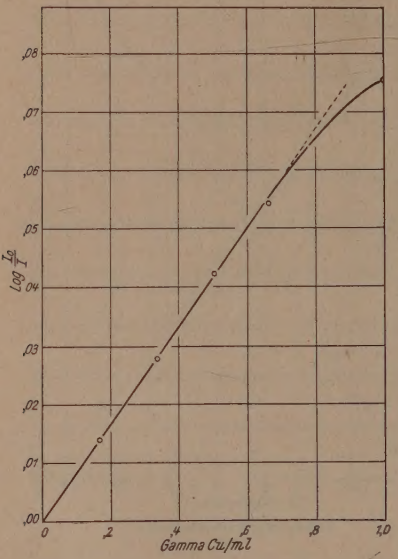


Fig. 7. Dithiocarbamate Method

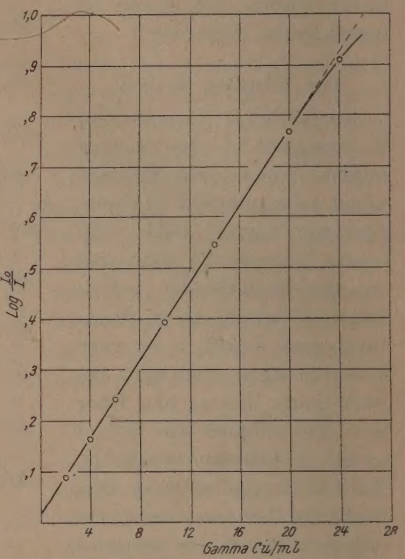


Fig. 8. Sulfide Method

dark-shade theatre blue filter was used. Not knowing what concentration of HBr was best to use, it was decided to make the solutions up so that the final HBr concentration would be 28% (that used in the case of HCl). The error here, about one percent, is much less than that incurred when using HCl. The solutions obeyed *Beer*'s law over the same concentration range as in the case of HCl. It is quite possible that a careful study of the optimum concentration of HBr might extend this useful range.

The Dithiocarbamate Method

As far back as 1908, *M. Délepine* reported that certain dialkyl thiosulphocarbamates react with solutions of salts of metals like copper, forming colored compounds.[1,2] In 1929, *T. Callan* and *J. Henderson* offered the test as it is commonly used, with sodium diethyl dithiocarbamate, stating that "the color is stable for one hour and then becomes cloudy".[3] The

[1] *M. Délepine*, Bull. Soc. chim. (4), **3**, 652 (1908).
[2] *M. Délepine*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **146**, 991 (1908).
[3] *T. Callan* and *J. Henderson*, Analyst **54**, 650 (1929).

Table IV. The Dithiocarbamate Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
0,167	1,033	0,0141	5400	0,170	1,79
0,333	1,053	0,0265	5050	0,321	3,60
0,500	1,103	0,0426	5420	0,514	2,80
0,666	1,133	0,0542	5150	0,655	1,65
1,00	1,187	0,0745			

Average $k = 5255 \pm 80$.

results of our experiments are recorded in Table IV and illustrated in Fig. 7. The color of the solution (Fig. 3) requires the dark-shade theatre blue filter. The usual procedure of adding an excess of a water solution of the reagent to slightly ammoniacal copper solutions was followed. Considering the minute quantities of copper determined, the error, amounting to about three per cent, speaks exceedingly well for this method.

The Sulfide Method

In dilute copper solutions, sulfide ion forms colloidal copper sulfide. *C. N. Muir* in 1876[1] used this colloid to determine copper colorimetrically. *M. Reynolds*,[2] of this Department, made an exhaustive study of colorimetry with colloids and has subjected copper sulfide to a thorough examination. The procedure finally adopted for making the colloids was to add a saturated hydrogen sulfide solution to the other substances. More exactly, 2 ml of 0,5% gelatine was added to 20 ml nitric acid, 1 : 10, then the copper solution was added and the whole diluted to about 90 ml.

Table V. The Sulfide Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
2,0	1,23	0,0899	(960)	4,21	5,3
4,0	1,46	0,1644	876	6,17	2,84
6,0	1,75	0,2430	862	10,1	0,50
10,0	2,48	0,3945	842	13,9	0,71
14,0	3,52	0,5465	832	19,5	2,5
20,0	5,86	0,7679	822	23,0	4,2
24,0	8,13	0,9101	805		
30,0	13,9	1,143			

Average $k = 840 \pm 8$.

[1] *C. N. Muir*, Chem. News **33**, 11 (1876).
[2] *M. Reynolds*, Doctorate Thesis, New York University, 1936.

Five ml of saturated hydrogen sulfide solution was added and all diluted to 100 ml. Copper sulfide colloids prepared this way were found to be stable for at least two hours. The measurements were made with a blue filter having a sharp cut-off at about 510 millimicrons. It can be seen in Fig. 8 that while the curve does not extrapolate quite to the origin, it is linear over a considerable range of copper concentrations. *Reynolds*[1] states that the cells he used were found imperfectly matched and that by correcting for their differences the copper sulfide curve extrapolated exactly to the origin.

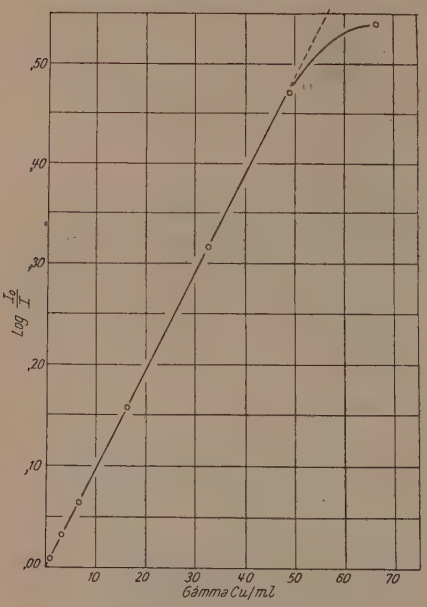


Fig. 9. Ferrocyanide Method

The Ferrocyanide Method

Many have investigated the conditions for determining copper by the reddish-brown color of cupric ferrocyanide. References to this method date back as far as 1875 and several have appeared recently.[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] The test consists only of adding excess of a potassium ferrocyanide solution to the copper solution. The solution to be tested must be nearly neutral. In the study of this method the usual procedure was followed of adding an excess of a one percent solution of potassium ferrocyanide to the copper solution to which 5 ml of saturated ammonium chloride solution had been added. The transmission spectrum shown in Fig. 3 resulted in the choice of the dark-shade theatre blue filter. With the above procedure the results for each run showed promise but checks could not be obtained. It is well known that copper ferrocyanide is peptised by excess ferrocyanide. Therefore, it was thought advisable to add the reagents in the

[1] See footnote 2, p. 217.
[2] *T. Carnelley*, Chem. News **32**, 308 (1875).
[3] *M. W. Iles*, Chem. News **34**, 16 (1878).
[4] *M. Lucas*, Bull. Soc. Chim. (3), **19**, 815 (1898).
[5] *R. F. Heath*, Mining Science Press **144**, 624 (1917).
[6] *R. Hertwig*, J. Assoc. off. agric. Chemists **7**, 41 (1923).
[7] See footnote 5, p. 215.
[8] *R. M. Mehurin*, J. Assoc. off. agric. Chemists **13**, 479 (1930).
[9] *R. M. Mehurin*, ibid. **15**, 541 (1932).

Table VI. The Ferrocyanide Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
0,808	1,020	0,0086	(676)		
3,23	1,077	0,0322	633	3,29	1,85
6,60	1,157	0,0633	608	6,48	1,82
16,1	1,437	0,1575	625	16,2	0,62
32,3	2,070	0,3160	622	32,4	0,31
46,5	2,957	0,4709	618	48,1	0,83
66,0	3,467	0,5400			

Average $k = 621 \pm 2{,}9$.

reverse order, i. e., to have the ammonium chloride and potassium ferrocyanide already mixed and to add the copper solution immediately prior to making the measurements. When this was done, the results recorded in Table VI and illustrated in Fig. 9 were obtained.

The Salicylate Method

The *Jorissen*[1] salicylic acid test has been used to determine copper. It has been claimed that the color fades readily but *H. C. Sherman* and *A. Cross*,[2] in 1911, reported the color was stable at least overnight. It was found to be stable as carried out in our laboratory using the procedure recommended by *F. Schott*.[3]

The copper solution (1 ml) was heated with 3 ml of a 0,5% solution of salicylic acid in 25% alcohol and with 5 drops each of 2% potassium nitrite solution and 10% acetic acid. The mixture was heated in a boiling water bath for at least 45 minutes and then cooled and adjusted to a measured volume.

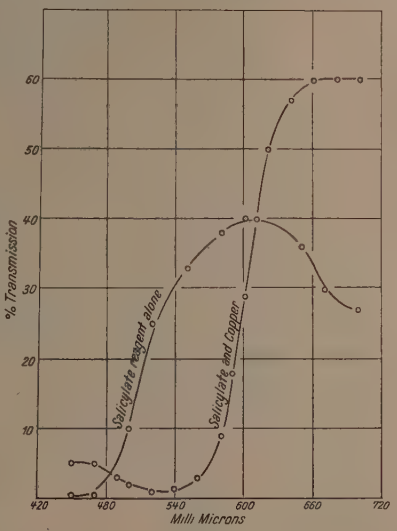


Fig. 10

Examination of Fig. 10 reveals that careful consideration must be given the yellow color developed by the reagents alone, which comes to

[1] *A. Jorissen*, Bull. Acad. roy. Sci. Belgique (3), **3**, 259 (1882).

[2] *H. C. Sherman* and *A. Cross*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 492 (1911).

[3] *F. Schott*, Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **22**, 727 (1911).

a maximum in less time than is required by the color formed with copper present. Fig. 11 shows this, and also that both colors are stable, once formed. It therefore becomes necessary to use a blank, that is to say, let I_0 be the value obtained with the blank in the reference cell instead of the solvent only. This procedure is always resorted to when a color is developed by the reagents alone.

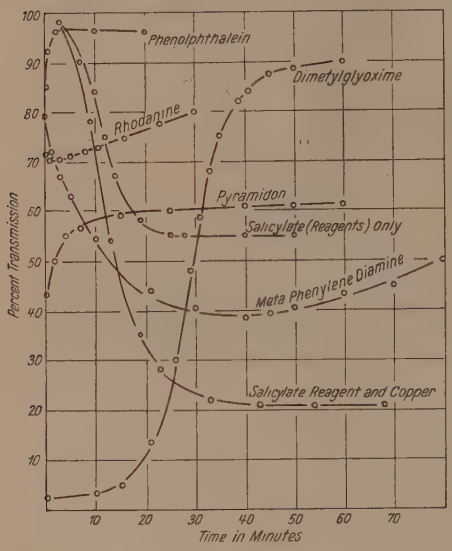


Fig. 11

The filter used was the signal green, and it can be seen from Table VII that the error involved in this method is much greater than in any of the previous cases. Its large extinction coefficient and the fact that it conforms to *Beer*'s law as indicated in Fig. 12 speak well for this method but the colored reagent and its complicated treatment contribute largely to the error.

Methods Not Conforming to Beer's law

Two methods were found to give a linear relationship between $\log I_0/I$ and concentration but the line did not extrapolate through the origin.

One of these methods, that of *S. G. Clarke* and *B. Jones*, was reported by them in 1929.[1, 2] *Dimethylglyoxime* is the reagent. In the same year

Table VII. The Salicylate Method

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
0,80	1,041	0,0175	1390	0,69	13,8
2,0	1,135	0,0550	1750	2,17	8,50
4,0	1,278	0,1065	(1030)	4,18	4,50
6,0	1,396	0,1449	1540	5,72	4,67
8,0	1,658	0,2196	1740	8,67	8,38

Average $k = 1605 \pm 70$.

[1] *S. G. Clarke* and *B. Jones*, Analyst **54**, 333 (1929).
[2] *S. G. Clarke* and *B. Jones*, Z. analyt. Chem. **81**, 137 (1930).

T. Callan and *J. Henderson*[1, 2] pointed out that slight variations in p_H changed the intensity of the color obtained with this reagent and copper ion solutions. *I. M. Kolthoff*[3] in 1930, recommended the use of an acetate buffer (100 ml normal sodium acetate and 7 ml normal acetic acid) having a p_H of $5{,}8 \pm 0{,}2$. The color developed when this reagent is applied according to *Kolthoff*'s directions is illustrated in Fig. 13. The filter best suited for this color is the sextant green and the measurements here reported were made with it. The color reached its maximum intensity immediately, as can be seen in Fig. 11, but, while the intensity remains constant for about five minutes, it begins to fade slowly soon thereafter. The rate of fading gradually increases until in about twenty minutes the color is fading very rapidly. It was evident, in the light of this fact, that only when measurements were made in less than five minutes could reproducibility be expected. The results are plotted in Fig. 14 and tabulated in Table VIII.

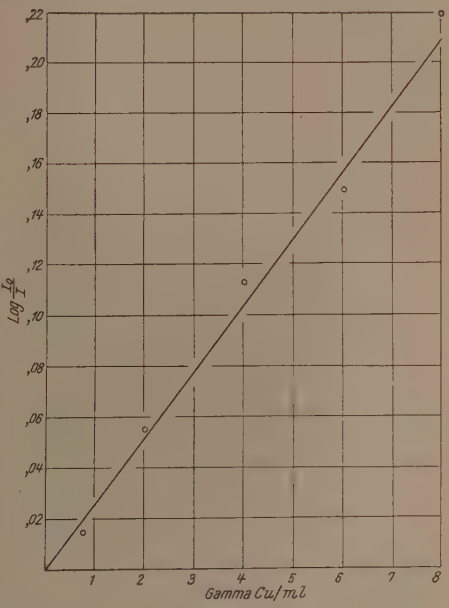


Fig. 12. Salicylate Method

Table VIII. Dimethylglyoxime

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
4,0	1,148	0,0599	253	3,86	4,0
8,0	1,193	0,0766	259	7,88	1,5
20,0	1,350	0,1303	274	20,8	4,0
40,0	1,630	0,2122	268	40,6	1,75
80,0	2,370	0,3748	262	79,9	0,13

Average $k = 263 \pm 2{,}8$.

[1] *T. Callan* and *J. Henderson*, Analyst **54**, 650 (1929).
[2] *T. Callan* and *J. Henderson*, *Z.* analyt. Chem. **81**, 138 (1930).
[3] *I. M. Kolthoff*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2222 (1930).

The other method which gives a linear plot that does not extrapolate through the origin was described by *M. L. Nichols* and *S. Cooper*[1] in 1925. It consisted of treating the copper solution with a hot, freshly-prepared saturated solution of *dinitroresorcinol*. The solution must be kept warm during the test. An alcoholic solution of the reagent can be used, which makes its application much easier. Fig. 13 indicates the color of the solution and Table IX and Fig. 14 give the results of the examination of the method.

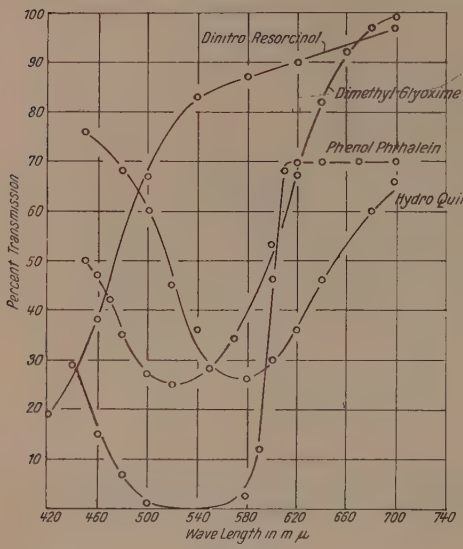


Fig. 13

Reduced phenolphthalein was used by *P. Thomas* and *G. Carpentier*[2] in 1921 to determine copper. A solution of 2 g of phenolphthalein and 20 g of pure KOH in 100 ml of water will, after being reduced by boiling with zinc, give a pink coloration with a solution of copper. Four drops of the reagent are added to 10 ml of the solution to be tested and then one drop of hydrogen peroxide is added. The extremely sharp cut-off in the absorption of the solution, as shown in Fig. 13, led to the selection of the sextant green filter. This should be an exceedingly good combination since the one transmits almost exactly where the other absorbs. However, the color was found to fade and Fig. 11 shows the curve for the rate of

Table IX. Dinitroresorcinol

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$	k	Gamma Cu per ml found	Percent error
0,962	1,040	0,0170	330	0,957	0,52
3,86	1,077	0,0322	333	3,87	0,26
6,73	1,113	0,0465	326	6,60	1,93
9,62	1,157	0,0633	339	9,82	2,08
12,0	1,170	0,0689			

Average $k = 332 \pm 2$.

[1] *M. L. Nichols* and *S. Cooper*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1268 (1925).
[2] *P. Thomas* and *G. Carpentier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173**, 1082 (1921).

fading of a dilute solution (0,06 γ copper per ml). In addition, the results obtained cannot be reproduced, which accounts for the dearth of data in Table X. In Fig. 14 can be seen the curve obtained by plotting one set of results.

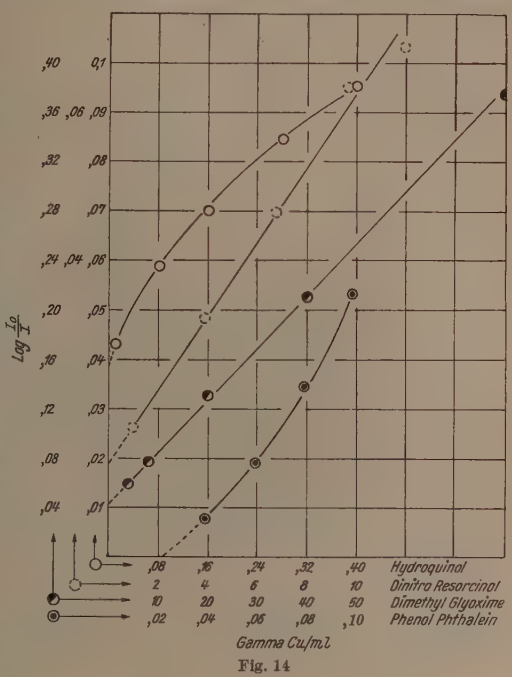


Fig. 14

In 1922, *J. Aloy* and *A. Valdique*[1] used a dilute solution (0,2 g in 100 ml H_2O) of *hydroquinol* to determine copper. The only requirement was to mix the reagent and the copper solution and heat to 100° C. We had no difficulty in obtaining the color (Fig. 13) but, as can be seen in Fig. 14, the method yields a curve. The curve, incidentally, is quite reproducible which distinguishes this method from the one just previously discussed.

There now follow several methods that developed colored solutions when used according to the directions given for each case, but the results were so irregular that it was impossible to draw any reasonable curve through the points. In each case it is evident, from what is recorded below, wherein the difficulty lies.

Table X. Phenolphthalein

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$
0,039	1,075	0,0314
0,059	1,19	0,0756
0,0785	1,37	0,1367
0,098	1,63	0,2122

In 1930, *D. Katakowzinos*[1] used *m-phenylenediamine*, which gave a red color. We also obtained this color (Fig. 15) and on further study found that the color develops very slowly and as soon as it is formed it

[1] *J. Ayol* and *A. Valdique*, Bull. Soc. chim. **31**, 1176 (1922).

[2] *D. Katakowzinos*, Praktika Akad. Athenon **5**, 113 (1930); Chem. Abstr. **27**, 3163 (1933).

begins to fade (Fig. 11). In a situation of this sort one would expect irregularities in the results and such was found to be the case.

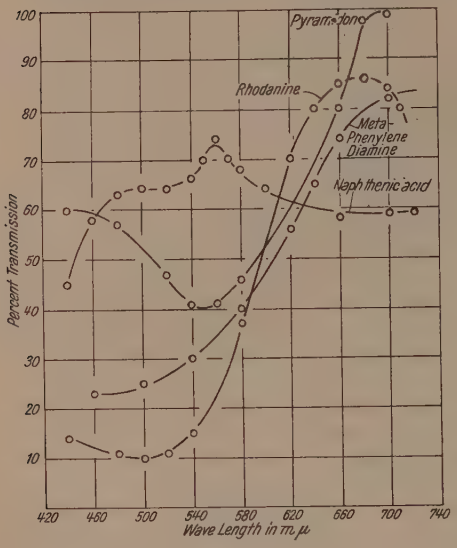


Fig. 15

A. Eschaich,[1] in 1919, developed a test for copper, the procedure of which follows: to 1 ml of a 10% solution of *pyramidon* add two drops of hydrogen peroxide and then the copper solution. A purple color (Fig. 15) is the product but it fades very rapidly as is shown in Fig. 11.

Rhodanine (p-dimethylamine benzylidene rhodanine) has been used to determine copper colorimetrically.[2] The reagent was dissolved in alcohol to make a saturated solution. The color develops rapidly but then also fades rapidly (see Fig. 15 for the color and Fig. 11 for the fading).

Table XI. Hydroquinol

Gamma Cu per ml used	Average $\frac{I_0}{I}$	$\log \frac{I_0}{I}$
0,01	1,105	0,0434
0,04	1,120	0,0450
0,08	1,145	0,0588
0,16	1,175	0,0700
0,28	1,215	0,0846
0,40	1,245	0,0952

H. C. Bradley,[3] as early as 1906, claimed that *logwood hematoxylin* and a solution of copper ions gave a blue color. He offered it as a colorimetric method and more recently *S. Popoff*[4] and *S. R. Goday*[5] have used it. An examination of Fig. 16 reveals a large change in transmission spectrum with change in copper content of the solution. Very irregular results were obtained in this case.

A concentrated solution of *naphthenic acid* in benzene added to a neutral or weakly acid solution of copper gives a green color.[6, 7]

[1] *A. Eschaich*, J. Pharmac. Chim. **20**, 49 (1919).

[2] *O. Funakoshi*, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A **12**, 155 (1929); Brit. chem. Abstr. (**1929**), 901.

[3] *H. C. Bradley*, Am. J. Sci. **22**, 326 (1906).

[4] *S. Popoff*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1301 (1929).

[5] *S. R. Goday*, Chim. et Ind. **31**, 1056 (1933).

[6] *K. V. Kharichkov*, Chemiker-Ztg. **34**, 479 (1909).

[7] *K. V. Kharichkov*, Z. analyt. Chem. **58**, 121 (1919).

A most peculiar transmission spectrum, illustrated in Fig. 15, resulted when this method was subjected to test. A dark-red filter (# 242), transmitting only above 640 millimicrons, was used. Even with great care the results were quite erratic and therefore have not been recorded.

Equally unreliable results were obtained with *dithizone*[1, 2, 3] and with *pyridine* and *thiocyanate*.[4, 5, 6] All of these methods involve extractions, and while this procedure may be useful in visual colorimetry, it is doubtful if an extraction can be made sharply enough to satisfy the photoelectric technique.

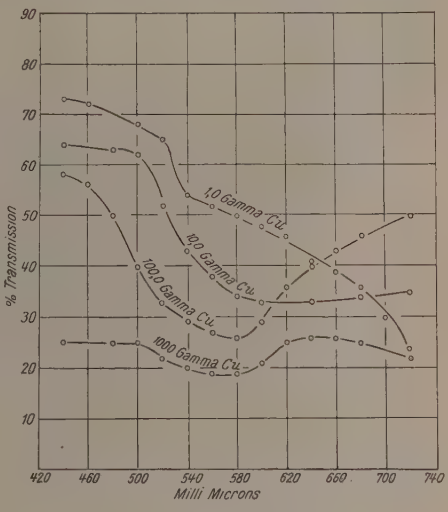


Fig. 16. Logwood Hematoxylin

Several methods, frequently reported as giving colored solutions and often used for determining copper colorimetrically, are briefly discussed below. Reference is made only to those remarks found in the literature that discredit the methods as truly colorimetric material and likewise make it unnecessary to critically examine them. They are included here merely to make the comparison of frequently referred to methods more complete.

Sodium or *potassium ethyl xanthate* gives a yellow-colored product with copper. "Turbidity develops unless the p_H is controlled very carefully and the optimum p_H changes with variations in the copper content."[7]

Benzidine was discarded by *Lampitt*[8] because the reaction product rapidly changed to a precipitate.

Tolidine gave a flocculent precipitate according to *Spacu*.[9]

---

[1] *H. Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **4**, 158 (1925).
[2] *R. M. Mehurin*, J. Assoc. off. agric. Chemists **18**, 192 (1925).
[3] *H. Fischer*, Z. angew. Chem. **42**, 1025 (1929).
[4] *G. Spacu*, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România **1**, 254 (1922).
[5] *G. Spacu* and *J. Dick*, Z. analyt. Chem. **78**, 241 (1929).
[6] *H. Kleinmann* and *J. Klinke*, Arch. path. Anat. **275**, 425 (1930).
[7] *V. Conn*, *Johnson*, *Trebler*, and *Karpenko*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 16 (1936).
[8] See footnote 5, p. 215.
[9] *G. Spacu*, J. chem. Soc. (London) **128**, 1003 (1925).

A *p-phenylene diamine* solution gives a black precipitate with copper.[1, 2]

"*Alpha-alpha-dipyridyl* gives with copper a clear green precipitate."[3]

"An impure sample of *alpha-furyl dioxime* gave tests with several of the ions, particularly copper and cobalt. The pure samples did not give the test."[4]

"*Beta-naphthol* and copper give the following color changes: first pink, then yellow to green to yellow, and finally to a yellow-green oily substance. Even without copper the reagent turns colored on standing. Furthermore the color develops at different rates with varying amounts of copper."[5]

"*Urobilin* gives with copper colors from red to yellow."[6]

"In the *sodium arsenite* method for copper in which *Scheele*'s Green is the colored substance, the color does not follow *Beer*'s law, and the solution tends to become cloudy."[7]

Conclusion

Most of the colorimetric methods for the determination of copper that are found in the literature involve organic reagents, many of a complex nature, but among the methods conforming to *Beer*'s law only two (dithiocarbamate and salicylate) use organic reagents. Furthermore the dithiocarbamate method obeys *Beer*'s law over the smallest concentration range for all the methods examined, and the salicylate procedure shows the poorest precision. In contradistinction, all of the methods using inorganic reagents (ammonia, chloride, bromide, sulfide, and ferrocyanide) obey *Beer*'s law quite well.

In consequence of these results it is our feeling that rather than seek new specific methods among rare and complex chemicals, an effort should be made to apply familiar reactions to colorimetry more frequently than seems to have been done in the past. This does not imply that those methods which fail to obey *Beer*'s law are not at all worthy of consideration. It is quite possible that careful standardization and calibration of such methods might yield the required accuracy and precision. The additional effort will be justified whenever the reagent offers the advantage of outstanding selectivity or sensitivity.

---

[1] *A. Quartaroli*, Ann. chim. applicata **17**, 361 (1927).

[2] *R. J. McIlroy*, Analyst **59**, 103 (1934).

[3] *G. Tartarini*, Gazz. chim. ital. **63**, 597 (1933).

[4] *B. A. Soule*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 981 (1925).

[5] *C. A. Fulton*, Amer. J. Pharmac., Sci. support. publ. Health **105**, 62 (1933).

[6] *A. Emmerie*, Chem. Weekblad **27**, 552 (1930).

[7] *A. N. Currie*, Biochemic. J. **18**, 1224 (1924).

Summary

This paper is a critical review of the many methods reported in the literature for the colorimetric determination of small quantities of copper. The methods frequently used and described as giving colored solutions have been examined by means of a photoelectric colorimeter, to reveal how well they conform to the fundamental requirements of colorimetry, namely, the existence of a definite extinction coefficient at a given wave length. For all of the useful methods, the absorption spectrum of the colored solution has been measured so as to be able to prescribe appropriate filters for use in the colorimetric analyses. The rates of formation and fading of the colored products have been examined and discussed. Of the methods involving organic reagents, only two were found reasonably satisfactory: dithiocarbamate and salicylate. Among the inorganic reagents, ammonia, chloride, bromide, sulfide, and ferrocyanide meet the basic requirements of colorimetry.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit gibt eine kritische Übersicht betreffend die Eignung der in der Literatur für die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer vorgeschlagenen Methoden. Die häufiger benutzten Verfahren, welche die Bildung einer gefärbten Lösung als Grundlage benutzen, wurden mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters untersucht, um herauszufinden, in welchem Ausmaße die grundlegende Voraussetzung für colorimetrische Messungen, nämlich das Vorhandensein eines bestimmten Extinktionskoeffizienten für eine gegebene Wellenlänge, erfüllt ist. Das Absorptionsspektrum der gefärbten Lösung wurde im Falle aller nützlich erscheinenden Methoden bestimmt, um die Auswahl geeigneter Filter zu ermöglichen. Die Geschwindigkeiten der Bildung und der Zerstörung der gefärbten Reaktionsprodukte wurden untersucht und besprochen.

Trotz der vielen organischen Reagenzien, die für die colorimetrische Bestimmung des Kupfers vorgeschlagen worden sind, befanden sich unter jenen Methoden, die das Gesetz von *Beer* befolgten, nur zwei Verfahren, die organische Reagenzien benutzen. Von diesen beiden wiederum besitzt die Salicylatmethode die schlechteste Präzision und die Dithiocarbamatmethode den kleinsten Gültigkeitsbereich unter allen Methoden, die *Beers* Gesetz befolgen. Im Gegensatz dazu erwiesen sich alle jene Verfahren, die sich auf den Gebrauch anorganischer Reagenzien stützen (Ammoniak, Chlorid, Bromid, Sulfid und Ferrocyanid), durchaus zufriedenstellend.

Résumé *(W).*

Ce travail donne une vue d'ensemble critique concernant la caractéristique des méthodes proposées dans la littérature pour la détermination colorimétrique de petites quantités de cuivre. Les procédés les plus employés aujourd'hui, qui utilisent la formation d'une solution colorée, ont été examinés à l'aide d'un colorimètre photoélectrique, pour prouver dans quelle mesure l'hypothèse de départ pour des mesures colorimétriques et notamment l'existence d'un coefficient d'extinction déterminé pour une longueur d'onde donnée, est vérifiée. Le spectre d'absorption de la solution colorée a été

déterminé pour toutes les méthodes paraissant utilisables et ceci pour faciliter le choix du filtre approprié. La rapidité de formation et de destruction des produits de réaction colorés a été éprouvée et discutée.

Malgré les nombreux réactifs organiques qui ont été proposés pour la détermination colorimétrique du cuivre, il ne s'est trouvé, parmi les méthodes qui suivent la loi de *Beer*, que deux procédés qui utilisent des réactifs organiques. De ces deux, la méthode au salicylate présente le moins de précision et celle au dithiocarbamate le moins de constance de toutes les méthodes qui suivent la loi de *Beer*. Par contre, les procédés fondés sur l'emploi des réactifs inorganiques (ammoniaque, chlorure, bromure, sulfure et ferrocyanure) sont complétement satisfaisants.

Contribution from the University of Oklahoma, Norman, Oklahoma

Cupric Ammonia Picrate for the Identification of Copper and Picric Acid

By

A. C. Shead

With 1 figure

(Received August 21st, 1939)

An ammoniacal solution containing the cupric ammonia complex, $Cu(NH_3)_4$, is added drop by drop to a boiling hot solution of ammoniacal ammonium picrate until a crystalline precipitate appears. Then the solution is set aside to cool. The solutions should be dilute, approximately 0,005 molar in cupric ammonia complex and picrate, and approximately 0,1 molar in ammonia. The precipitation is performed in a small test tube, and the volume of the mixture should be 2,5 to 5 ml. for best results. If the concentrations of cupric ammonia complex and of picrate are as low as 0,001 to 0,002 molar, 5 to 10 minutes will be required for the appearance of the precipitate.

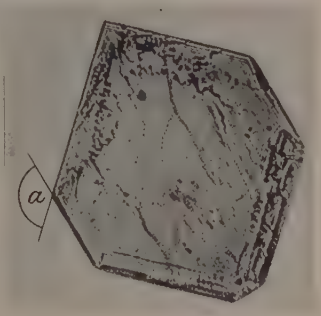


Fig. 1

The precipitate of cupric ammonia picrate consists of perfect, flat, scaly hexagons for the most part; the crystals are of a light-yellowish color, deeper in hue when thick and almost colorless when thin. When precipitating, they produce a phenomenon which closely resembles the spectacular "golden rain" of lead iodide separating from hot solutions. The crystals of the cupric ammonia picrate are anisotropic and exhibit brilliant polarization colors under crossed nicols. The edge angles, designated by α in Fig. 1, are 133 degrees; the other angles may be readily calculated as elsewhere described.[1] The crystals begin to disintegrate

[1] *A. C. Shead*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 496 (1937).

when attempts are made to wash them with distilled water; ammoniacal solutions, too, mar the delicate crystal boundaries. Recrystallization from hot 3 molar ammonia gives satisfactory results, but is usually unnecessary, if the reagents are brought together in approximately equivalent quantities. For microscopic observation, a suspension of the crystals in the solution is poured upon a slide. The excess mother liquor is decanted from the settled crystals at a low pouring angle. Finally, the residue on the slide is carefully blotted with filter paper.

So far, analogous picrates of other metal ammonia complexes have not been obtained. As to the sensitivity of the test, it may be said that 0,001 molar solutions of picrate and cupric ammonia complex produce satisfactory crystallizations. The test should be useful in organic chemistry, since many substances are easily converted to picric acid; some substances are so readily converted to picric acid by nitration as to suggest application of the test to the detection of nitric acid and nitrate Further work is in progress along the line of the adaptations suggested.

Zusammenfassung.

Das Cupritetramminpikrat eignet sich infolge der charakteristischen Kristallbildung zum mikrochemischen Nachweis sowohl von Kupfer als insbesondere von Pikraten, und daher auch mittelbar von solchen organischen Substanzen, die durch Nitrierung leicht in Pikrinsäure übergeführt werden können.

Résumé *(W)*.

Le picrate de cuprité trammine, grâce à la formation de cristaux caractéristiques, se prête à l'identification microchimique soit du cuivre, soit surtout des picrates et par conséquent des substances organiques qui peuvent être transformées facilement par nitration en acide picrique.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas“ de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Dr. *A. Martini.*

Beitrag zur Mikrochemie des Berberins.

Von

A. Martini.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1939.)

Das Berberin ist ein Alkaloid, das sich in verschiedenen Organen einiger Berberitzen- *(Berberis-)* Arten *(B. laurina, B. ruscifolia, B. empetrifolia, B. buxifolia* und *B. flexuosa)*, die hier im Lande oder in anderen Ländern des südamerikanischen Kontinents vorkommen, verbreitet vorfindet, und über dessen Vorhandensein und Verteilung Dr. *J. A. Dominguez* und seine Mitarbeiter[1] pflanzenchemische Untersuchungen angestellt haben. Die verschiedenen für dieses Alkaloid vorgeschlagenen Strukturformeln stimmen darin überein, daß sie ihm den Dioxymethylenbestandteil und die davon abhängigen Eigenschaften zuerkennen. Seine Haupteigenschaften geben sich anderseits in der *Sánchez-Wangerin*-Reaktion kund (Reagens: 0,01 g Gerbsäure in Äther oder auch Gallussäure in 80 ccm chemisch reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst).[2] Bei dieser Reaktion entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des Alkaloids im Probiergläschen unter dauernder Bewegung im Wasserbad erwärmt, eine bläulichgrüne Färbung. Die mikrochemische Erkennung des Berberins war Gegenstand einer Reihe von Arbeiten, deren Ergebnisse in den Spezialwerken von *Stephenson* und *Parker, Grutterink, Amelink* und *Rosenthaler* und in dem klassischen Werk von *Behrens-Kley* „Über mikrochemische organische Analyse“ angeführt sind.

Aus den zahlreichen zur Anwendung gelangten Reagenzien hebt *Stephenson* jene heraus, mit denen er positive Resultate erhielt, allerdings mit der Bemerkung, daß sie „ähnliche, wenn nicht identische Kristalle“ lieferten, die rasenförmig oder in feinen Nadeln, häufig zu Rosetten vereinigt, auftraten. Über die Empfindlichkeit sagt er nichts aus. Als ich

[1] *J. A. Dominguez*, Contribución a la materia médica argentina. Buenos-Aires 1928.

[2] *J. A. Sánchez*, Investigaciones analíticas de Química Funcional Orgánica. Tomo I. Buenos-Aires, „La Semana Médica“, 1937.

die von ihm angegebenen Reaktionen eine nach der anderen wiederholte, fand ich, daß diejenige mit Palladiumchlorid sich von allen anderen unterscheidet und höchste Empfindlichkeit aufweist. Ich stellte zu diesem

Abb. 1.

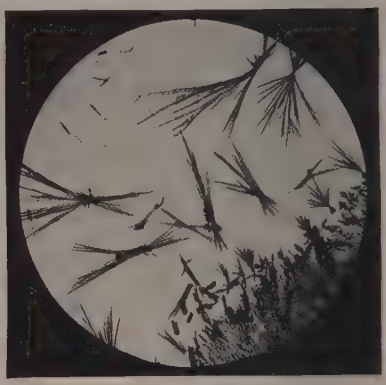


Abb. 2.

Abb. 3.

Zweck eine 10%ige Lösung von reinem Palladiumchlorid „p. a." (Merck) her und brachte die ungelöste Substanz durch einen Chlorgasstrom zur Auflösung, bis völlige Sättigung erreicht war. Mit einer Berberin-Acetat-Lösung (1 : 1000) begann ich meine Versuche. Auf einem Objektträger vermischte ich vorsichtig einen Mikrotropfen dieser Lösung mit einem solchen des Reagens; dann fügte ich einen kleinen Tropfen Äthylalkohol zu. Nach Aufbringen des Deckglases stellte ich bei mikroskopischer Betrachtung eine Menge Kristalle von charakteristischer Dendritenform und rosa Farbe, teilweise in kleinen Rosetten von gleicher Farbe gruppiert, fest (Abb. 1). Bei Nachprüfung der Empfindlichkeit in Lösungen verringerter Konzentration fand ich positive Ergebnisse bis 0,1 γ (Erfassungsgrenze) und bis zur Grenzkonzentration von 1 : 100000.

Die Färbung der Kristalle ist wahrscheinlich dem im Reagens enthaltenen Chlor zuzuschreiben, da es eine der besonderen Eigenschaften des Berberins ist, sich in Gegenwart von Chlorwasser rot zu färben.

Für die nach *F. Amelink* noch mit einer 0,1%igen Berberinlösung auftretende Reaktion mit Pikrolonsäure ermittelte ich die gleiche Empfindlichkeit wie bei der vorstehend beschriebenen Reaktion unter folgender Abänderung der Versuchstechnik: Man bringt einen Mikrotropfen einer Berberin-Acetat-Lösung (1 : 10000) auf einen Objektträger und dampft ihn über der Alkoholflamme vollständig ein. Über den ausgekühlten, trockenen Rückstand breitet man dann mit einem Glasstäbchen schnell eine Kollodiumschicht (4%ig, „p. a.", Merck) aus. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, berührt man den durch die Kollodiumschicht sichtbaren Rückstand mit einem Tropfen des Reagens. Dann legt man das Deckgläschen auf und beobachtet im Mikroskop. Nach wenigen Augenblicken sind zahlreiche kurze, nadelförmige, gelbe Kristalle zu beobachten, die garbenförmig vereinigt sind (Abb. 2). An Stelle der festen Pikrolonsäure, die *Amelink* empfiehlt, verwendete ich eine gesättigte wäßrig-alkoholische Lösung dieses Reagens.

Außer den genannten fand ich noch zwei andere, neue Reaktionen, die mir befriedigende Resultate gaben, und die, wenn auch weniger empfindlich als die vorgenannten, doch für den vorliegenden Zweck wirksamer sind als die sonst in der mikrochemischen Literatur erwähnten. Die von mir benützten Reagenzien sind: chemisch reines Ammoniummolybdat („p. a.", Merck) $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ in gesättigter Lösung und 1%iges Kaliumperrhenat. Zu einem Mikrotropfen Berberinlösung bringt man auf einem Objektträger einen solchen der Ammoniummolybdatlösung; es entsteht ein gelber Niederschlag. Bei leichter Erwärmung über der Alkoholflamme verschwindet dieser, und nach Abkühlung des Objektträgers erscheint eine Trübung der Flüssigkeit. Nach Aufbringen des Deckgläschens stellt sich der Niederschlag im Mikroskop aus einer Menge feiner, länglicher Prismen bestehend dar, die verschieden gruppiert sind (Abb. 3): Farbe hellgelb. Die Empfindlichkeit der Reaktion erreicht eine Erfassungsgrenze von 0,5 γ (Grenzkonzentration 1 : 20000).

Die Reaktion mit Kaliumperrhenat liefert bei gleicher Arbeitstechnik einige gelbe Kristalle in Form kleiner Prismen, die teils vereinzelt, teils gruppiert auftreten. Erfassungsgrenze: 0,5 γ; Grenzkonzentration: 1 : 20000.

Zusammenfassung.

Bei einer Überprüfung der von *C. H. Stephenson* und *C. E. Parker* für den mikrochemischen Nachweis des Berberins angegebenen Reagenzien ergab sich, daß die Reaktion mit Palladiumchlorid sich vor allen anderen auszeichnet und die höchste Empfindlichkeit aufweist. Es ließ sich ferner feststellen, daß die von *F. Amelink* beschriebene Nachweisreaktion mit Pikrolonsäure bei Anwendung einer bestimmten Arbeitstechnik ebenso empfindlich wie die vorgenannte ist.

Des weiteren fand der Verfasser im Ammoniummolybdat und im Kaliumperrhenat zwei neue Reagenzien für den Nachweis des Berberins, die zwar keine ebenso empfindliche Reaktion geben wie die beiden vorhin erwähnten, die aber immerhin einen wirksameren Nachweis ermöglichen als die sonst in der mikrochemischen Literatur angeführten Reagenzien.

Résumé *(W).*

Lors de l'examen des réactifs proposés par *C. H. Stephenson* et *C. E. Parker* pour l'identification microchimique de la berberine il fut prouvé que la réaction au chlorure de palladium se montre supérieure à toutes les autres et présente la plus grande sensibilité. On a pu établir aussi que la réaction décrite par *F. Amelink*, utilisant l'acide picrolonique, dans certaines conditions de technique, est aussi sensible que la précédente.

L'auteur a trouvé ensuite deux nouveaux réactifs, le molybdate d'ammonium et la perrhenate de potassium, pour déterminer la berberine; bien que ceux-ci ne fournissent pas une réaction aussi sensible que les deux précédents, ils permettent toutefois une meilleure détermination que les réactifs indiqués jusqu'alors dans la littérature microchimique.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas“ de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Dr. *A. Martini*.

Über einige Unterscheidungsreaktionen der wichtigsten Cinchonaalkaloide.

Von

A. Martini.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1939.)

Unter den Autoren, die sich hauptsächlich mit der Mikrochemie der Cinchonaalkaloide beschäftigt haben — abgesehen von *Behrens-Kley* und *Emich*, die diesem Thema einige Seiten ihrer grundlegenden Arbeiten widmen —, sind *Stephenson* und *Parker*, *Rosenthaler*, *Grutterink*, *Amelink* und *Mayrhofer* neben anderen, wie Dr. *L. Rossi*, Buenos Aires, dessen Untersuchungen sich auf einige der Alkaloide beschränken, zu nennen. Nach Sichtung der diesbezüglichen Bibliographie und auf Grund experimenteller Nachprüfung der von den genannten Chemikern vorgeschlagenen Reaktionen machte ich mir zur unabänderlichen Regel, alle Reaktionen auszuschalten, die nicht eine Mindestempfindlichkeit von 10 γ (Erfassungsgrenze) aufweisen, und beschränkte meine Versuche auf Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, da diese im allgemeinen als die wichtigsten Cinchonaalkaloide betrachtet werden. Zur Verwendung gelangten (als chemisch reine Produkte von Merck) Chininsulfat, Cinchoninchlorhydrat, Chinidinsulfat und Cinchonidinchlorhydrat. Von jedem einzelnen stellte ich eine Lösung 1 : 1000 her. Die erste von mir ausgeführte Reaktion war die von Chinidinlösung mit Kaliumjodid, da „dieses Reagens“ — nach *Stephenson* und *Parker* — „mit keinem anderen Cinchonaalkaloid Kristalle bildet“ („this reagent does not form crystals with any other of the cinchona alkaloids“). Tatsächlich stellte ich fest, daß keines der drei übrigen alkaloiden Salze mit dem genannten Reagens positiv wirkt, so daß diese Reaktion als spezifisch für Chinidin zu betrachten ist. Nach *Behrens-Kley*[1] gibt Kaliumjodid mit neutralen oder leicht sauren Chinidinlösungen zuerst eine milchige Trübung oder auch

[1] *H. Behrens* und *P. D. C. Kley*, Organische mikrochemische Analyse, 2. Aufl. Leipzig 1922.

einen Niederschlag und dann farblose, stark doppelbrechende Kristalle von Chininjodhydrat. Säureüberschuß ist schädlich, weil das normale Jodhydrat in einer Lösung von 1 : 1250 bei 10° löslich ist, das saure Jodhydrat aber schon in 90 Teilen Wasser bei derselben Temperatur. Die Reaktion ist bis 0,5 γ (Erfassungsgrenze) empfindlich und zeigt eine Grenzkonzentration von 1 : 20000. Bei diesen Grenzfällen empfiehlt es sich, die Reaktion mit dem Rückstand eines Mikrotropfens vorzunehmen, der über einer Alkoholflamme eingedampft wurde, wobei als Reagens eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid zu benützen ist. — Eine andere Reaktion, die in gleicher Weise von *Behrens* wie auch von *Amelink* besonders empfohlen wird, führt zur Bildung der Chloroaurate der Alkaloide. Unter Verwendung einer 5%igen Goldchloridlösung erhielt ich mit Chinin- und Chinidinsulfat, bei gleicher Versuchstechnik, auch die gleichen Ergebnisse wie *Behrens* und *Amelink*. Die von mir ermittelte Empfindlichkeit ist in beiden Fällen größer als die vom letztgenannten Autor mit 0,01% angegebene, wenn man den Mikrotropfen vor Anwendung des Reagens vollständig eindampft. In Übereinstimmung mit *Amelink* erhielt ich mit Cinchonidinchlorhydrat einen amorphen Niederschlag, dem dieser Autor aber keinerlei Wert zuspricht. Betreffs des Verhaltens des Cinchoninchlorhydrats mit dem Goldsalz teile ich nicht die Meinung *Amelink*s, der erklärt, einen amorphen Niederschlag erhalten zu haben, der weder durch Erwärmung noch durch leichte Bewegung mit einem kleinen Glasstäbchen kristallisierte, im Gegensatz zu den in der Arbeit von *Behrens* erwähnten Ergebnissen. Bei Anwendung des von dem Chemiker *Delft* empfohlenen „modus operandi" entstand zuerst ein amorpher Niederschlag und nach einiger Zeit Kristalle in Form länglicher Prismen von gelber Farbe. Diese Reaktion geht aber sehr langsam vor sich und ist deswegen mikrochemisch für die praktische Analyse unbrauchbar. Von den Reaktionen mit Platinchlorid, die in den anfangs erwähnten Arbeiten beschrieben sind, empfiehlt *Amelink* besonders jene, die das erwähnte Reagens mit Cinchoninchlorhydrat gibt. Ich wiederholte den Versuch mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorid, die ich auf den Rückstand eines über der Alkoholflamme vollständig eingedampften Mikrotropfens des Alkaloidsalzes einwirken ließ. Auf dem dabei benützten Objektträger erhielt ich einige rosettenförmige Kristalle von grünlichgelber Farbe. Die von mir anschließend ermittelte Empfindlichkeit geht bedeutend weiter, als *Amelink* angibt, nämlich bis 0,2 γ bei einer Grenzkonzentration von 1 : 50000. Wenn man in Betracht zieht, daß die Chinin- und Chinidinsalze unter gleichen Versuchsbedingungen amorphe Niederschläge und das Cinchonidinchlorhydrat nur unscheinbare und wenig charakteristische Kristalle geben, abgesehen von der geringen Empfindlichkeit (1 : 10000), so darf man die auf die Cinchoninreaktion bezügliche Äußerung *Amelink*s nicht als übertrieben

betrachten, der sagt: „... dies ist eine sehr schöne Reaktion auf Cinchonin".

Spezifische und zur Unterscheidung brauchbare Reaktionen erhält man bei Chinin und Chinidin mit Kaliumrhodanid. Dr. *L. Rossi*, der eine diesbezügliche Arbeit dem 3. Südamerikanischen Kongreß in Rio de Janeiro[1] vorlegte, gibt folgende Technik an: Man löst das Alkaloid in einer kleinstmöglichen Menge Schwefelsäure, oder noch besser in Salzsäure, und verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Erreichung einer Konzentration von annähernd 0,10 bis 0,20 g auf 100 ccm. Dann neutralisiert man mit 1%iger Natronlauge unter Lackmuspapierprobe. Auf einem Objektträger fügt man einem Tropfen dieser Lösung einen kleinen Kristall von Kalium- oder Ammoniumrhodanid zu. Nach wenigen Augenblicken bildet das Chinin feine, lange, spitze, seidige Kristalle, die in Sternform vereinigt sind. Das Chinidin gibt vieleckige Plättchen oder einzelne oder gruppierte Prismen. Bei einer in gleicher Weise ausgeführten Wiederholung dieser Reaktion *(ut supra)* mit von mir hergestellten Chinin- und Chinidinsulfatlösungen erhielt ich die gleichen von Dr. *Rossi* beschriebenen Kristalle. Da ich mich außerdem erinnerte, daß in dem Werke von *Stephenson* und *Parker* eine Kristallisationsreaktion für Chinin- und Chinidinsalze, aber ohne vorherige Neutralisierung, erwähnt ist, wiederholte ich diese unter den gleichen Bedingungen. Bei diesem zweiten Versuch erhielt ich für Chinin ein negatives, für Chinidin ein positives Ergebnis. Ich muß allerdings bemerken, daß sich die Reaktion erst vollzog, nachdem ich die Mischung eines Tropfens der Lösung mit einem Tropfen des Reagens mittels eines Glasstäbchens leicht bewegt hatte. Dabei bildeten sich bei Chinidin einige weiße Streifen, die unter dem Mikroskop eine Menge Kristalle aufwiesen, ähnlich den von *Stephenson* und *Parker* beschriebenen. Das negative Ergebnis der Reaktion mit Chininsulfat hängt von der angewandten Verdünnung ab, da die amerikanischen Autoren schon eine Lösung von 1 : 200 gebrauchten. Demgemäß ist die von *Rossi* angegebene Technik vorzuziehen, die bei einer Verdünnungsgrenze von 1 : 20000 und einer größeren Empfindlichkeit, die nach meinen persönlichen Versuchen bis 0,5 γ reicht, beide Alkaloide festzustellen ermöglicht. Cinchonin und Cinchonidin reagieren nicht.

Die von mir erhaltenen Reaktionsergebnisse mit $HgCl_2$ (Quecksilberchlorid) — eine Reaktion, die in den Arbeiten von *Behrens*, *Grutterink* und *Amelink* erwähnt ist — stehen teilweise im Widerspruch mit denen der beiden letztgenannten Autoren. Chinin oder Chinidin, kalt oder auch leicht erwärmt, geben einen weißen Niederschlag, der unter dem Mikroskop

[1] Dr. *Luis Rossi*, *Rodolfo Lobo* y *Juan A. Sozzi*, „Contribución al estudio de las reacciones diferenciales entre los alcaloides isómeros quinina y quinidina". Actas III. Congreso Sud-Americano de Química-Río de Janeiro. 4 a Sección: Química Analítica.

starkbrechende, gesonderte oder rosettenförmig angeordnete Prismen zeigt, die für die beiden Alkaloide keine nennenswerten Unterschiede erkennen lassen. In beiden Fällen beträgt die ermittelte Empfindlichkeit 1 γ bei einer Verdünnungsgrenze bis 1 : 10000. Im Gegensatz zu *Amelink* erhielt ich für Cinchonin kein positives Ergebnis, für Cinchonidin ebenso wie *Behrens* ölige, schwer kristallisierbare Tropfen. Die übrigen zur Erkennung und Unterscheidung der Cinchonaalkaloide vorgeschlagenen Reagenzien, wie z. B. Ferrocyankalium, Ferricyankalium, die Alkalien und Alkalicarbonate, Jodjodkalium *(Wagner)*, Kaliumchromat usw., gaben mir keine den vorbeschriebenen gleichwertigen Resultate, und aus diesen Gründen seien aus der Reihe der in der heutigen mikrochemischen Literatur angegebenen Reaktionen einige bestimmte in einer Tabelle (I) kurz zusammengefaßt, da sie für analytische Zwecke zu bevorzugen sind.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, geben Chinin und Chinidin Reaktionen, die die Unterscheidung dieser Alkaloide voneinander gestatten; bei Cinchonin und Cinchonidin ist dem nicht so. Die verwendeten Reagenzien geben entweder kein Resultat, wie z. B. Kaliumjodid, Ammoniumrhodanid, Quecksilberchlorid, oder einen amorphen Niederschlag, wie das Goldchlorid ($AuCl_3$), oder keine charakteristischen Kristalle, wie es bei dem Platinchlorid ($PtCl_4$) der Fall ist. Deshalb versuchte ich, zur Unterscheidung der beiden letztgenannten Alkaloide ein anderes Reagens zu finden. Nach zahlreichen fruchtlosen Versuchen entdeckte ich einige Reaktionen, die den erwünschten Zweck vollkommen erfüllen. Es sind die nachstehend beschriebenen:

1. *Kieselwolframsäure:* Ich benützte als Ausgangssubstanz $SiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot H_2O$ („p. a.", Merck) in 20%iger wäßriger Lösung und begann die Untersuchungen mit dem Chininsalz. Ich gab einen Tropfen der Alkaloidlösung (1 : 1000) auf einen Objektträger, fügte einen Reagenstropfen hinzu und erwärmte dann leicht mit der Alkoholflamme. Es entstand eine weiße Trübung, die sich unter dem Mikroskop nach Aufbringen des Deckglases als amorpher Niederschlag erwies. Ich wiederholte den Versuch in gleicher Weise mit Chinidinsulfat (1 : 1000) und erhielt nach Erwärmung einen feinen, pulverigen Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung eine große Menge farbloser Tetraeder zeigte, die verhältnismäßig groß und in der nächsten Umgebung des weißen und festen Randes, der nach der Erwärmung bleibt, gut ausgebildet waren (Abb. 1). Sie sind denen ähnlich, die das Uranylacetat mit Lösungen gibt, die Natriumion enthalten. Im Polarisationsmikroskop erscheinen die Kristalle bei gekreuzten Nikols in allen Stellungen dunkel, sind also einfachbrechend, und gehören zum kubischen (regulären) System. Die von mir ermittelte Empfindlichkeit erreicht 0,5 γ (Erfassungsgrenze) mit einer Grenzkonzentration von 1 : 20000. Mit Cinchonidinchlorhydratlösung (1 : 1000) erhielt ich einen

Tabelle I.

Reagens	Chinin	Chinidin	Cinchonin	Cinchonidin	Grenzkonzentration
KJ *(Behrens)*	—	Prismen, kurz, schräg, farblos	—	—	1:20000
$AuCl_3$ *(Behrens)*	nadelförmige, verzweigte oder sternförmig vereinigte Kristalle	ähnliche Kristalle wie bei Chinin	amorpher Niederschlag	amorpher Niederschlag	1:10000
$PtCl_4$ *(Behrens, Grutterink, Amelink)*	amorpher Niederschlag	kurze Prismen, dünn, rosettenförmig vereinigt, von grünlichgelber Farbe	amorpher Niederschlag	unscheinbare, wenig charakteristische Kristalle	1:50000 (Chinidin) 1:10000 (Cinchonidin)
NH_4CNS *(Stephenson, Rossi)*	lange, feine, farblose sternförmig vereinigte Kristalle	vieleckige Plättchen oder gesonderte oder gruppierte Prismen	—	—	1:20000
$HgCl_2$ *(Behrens)*	farblose Prismen, starkbrechend, einzeln oder zu Rosetten vereinigt	den nebenstehend beschriebenen ähnliche Kristalle	—	—	1:10000

dem Chinin ähnlichen amorphen Niederschlag. Dagegen gab eine Cinchoninchlorhydratlösung zwar anfangs auch einen amorphen Niederschlag, der aber dann zur Abscheidung einiger farbloser Kristalle führte,

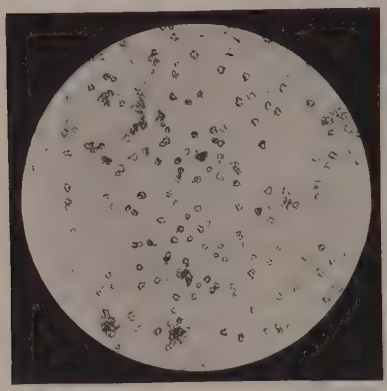


Abb. 1.

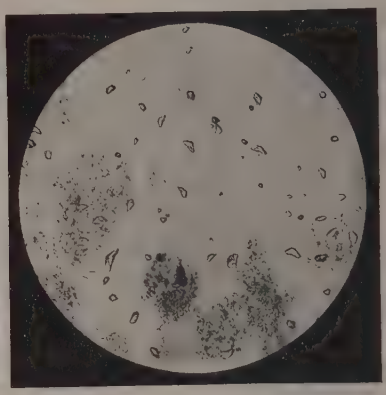


Abb. 2.

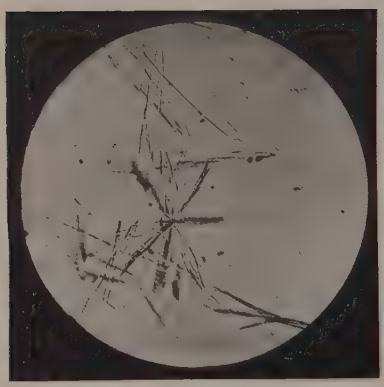


Abb. 3.

Abb. 4.

die, an und für sich ziemlich groß, kleine zweispitzige Hütchen bildeten, die einzeln lagen oder rosettenförmig vereinigt waren (Abb. 2). Im Polarisationsmikroskop erschienen die meisten der Kristalle bei gekreuzten Nikols klar und glänzend und zeigten schräge Auslöschung. Demnach waren sie doppelbrechend und optisch einachsig. Diese Reaktion ist sowohl hinsichtlich ihrer Charakteristik als auch ihrer Empfindlichkeit als „eine sehr schöne zur Erkennung des Cinchonins“ zu betrachten.

2. *Mit Borax:* Unter Benützung von reinstem Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ („p. a.", Merck) begann ich meine Versuche mit Lösungen (1 : 1000) von Chinin- und Chinidinsulfat, wendete den gleichen „modus operandi" an wie im vorigen Falle und erhielt bei beiden Reaktionen amorphe Niederschläge. Die Wiederholung der gleichen Reaktion mit Cinchonidinchlorhydratlösung ergab bei Erwärmung einen weißen kristallinen Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung unregelmäßige, farblose, längliche Täfelchen zeigte, die teilweise in nadelförmige, zu Garben vereinigte Kristalle aufgelöst waren (Abb. 3). Im Polarisationsmikroskop erschienen die Kristalle klar und glänzend und zeigten zwischen gekreuzten Nikols mit Winkeln von 20 bis 30° schräge Auslöschung. Ein unter gleichen Bedingungen vorgenommener Versuch mit Cinchoninchlorhydratlösung gab große Kristalle in Gestalt rechteckiger Prismen, die im allgemeinen einzeln oder auch verzweigt oder gruppiert auftraten (Abb. 4). Die optischen Verhältnisse sind die gleichen wie beim vorigen Versuch, aber der Auslöschungswinkel variiert zwischen 20 und 55°. Der Empfindlichkeitsnachweis ergab für die Reaktion mit Cinchonidin und Cinchonin ausgeprägt positive Ergebnisse bis 1 γ (Erfassungsgrenze) bei einer Grenzkonzentration von 1 : 10000.

3. *Mit Kaliumcyanid:* Diese Reaktion erscheint in der Arbeit von *Stephenson* und *Parker* nur unter denjenigen von geringerem mikrochemischem Wert, die zur Erkennung des Cinchonidins vorgeschlagen worden sind. Die genannten Autoren arbeiteten mit konzentrierten Lösungen und erhielten einen amorphen Niederschlag, aus dem sich dann schwarz erscheinende Kristalle in Form von Nadelrosetten oder kugeligen Aggregaten herausbildeten. Ich untersuchte diese Reaktion unter Anwendung folgender Technik: Einem Tropfen Cinchonidinlösung (1 : 1000) fügte ich auf einem Objektträger ein klein wenig reines Kaliumcyanid („p. a.") zu und erwärmte dann wenige Minuten lang mit der Alkoholflamme. Bei mikroskopischer Betrachtung des bei der Reaktion erhaltenen weißen klumpigen Niederschlages fand ich eine Menge nadelförmiger, sternförmig vereinigter Prismen: Empfindlichkeit bis 1 γ (Erfassungsgrenze); Grenzkonzentration: 1 : 10000. Die gleiche Reaktion vollzieht sich mit Cinchoninchlorhydrat, dagegen erhielt ich mit Chinidinsulfat (1 : 1000) feine, längliche, zu Sternen oder Garben vereinigte Prismen. Verschiedene davon zeigten dendritenähnliche Endverzweigung. Mit Chininsulfat erhält man einige ölige Tropfen und myelinische Formen. Die Empfindlichkeit des Cinchonins und Chinidins mit Kaliumcyanid geht ebenfalls bis 1 γ (Erfassungsgrenze) bei einer Grenzkonzentration von 1 : 10000.

4. *Mit Natriumselenit:* Ich begann zuerst unter Benützung einer konzentrierten Lösung von reinstem Natriumselenit Na_2SeO_3 („p. a.", Merck) bei gleichem „modus operandi" wie bei den Boraxreaktionen

mit der Untersuchung von Chinin- und dann von Chinidinsulfat und erhielt negative Ergebnisse. Dagegen gibt die Cinchoninchlorhydratreaktion lange, farblose, gerade oder schräge Prismen, einzeln oder gruppiert (Abb. 5). Im Polarisationsmikroskop erschienen sie bei gekreuzten Nikols klar und glänzend, mit schräger Auslöschung, die zwischen 40 und 52° schwankt. Demnach gehören sie zum triklinen System. Mit Cinchonidinchlorhydrat erhielt ich lange, farblose Kristalle, zu Garben vereinigt, meist sehr gekrümmt, und breite, durchsichtige,

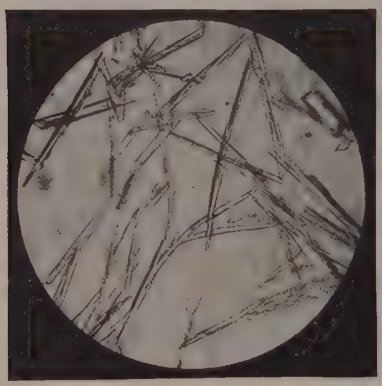


Abb. 5.

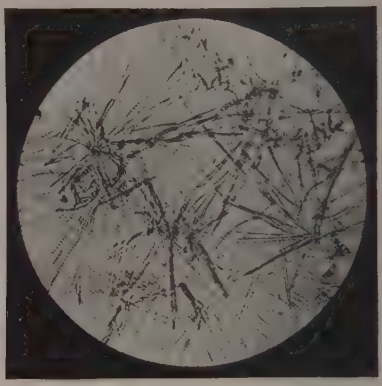


Abb. 6.

unregelmäßige Täfelchen. Später erschienen zahlreiche nadelförmige, kurze, zu Sternen vereinigte Kristalle (Abb. 6).

5. *Mit Natriumtellurit:* Ich verwendete als Reagens Natriumtellurit Na_2TeO_3 („p. a.", Merck) in konzentrierter Lösung. Bei gleicher Versuchsanordnung erhielt ich mit allen vier Alkaloiden auch die gleichen (vorstehend beschriebenen) Ergebnisse.

Wenn man die mit den vier erwähnten Alkaloiden der Cinchona erhaltenen mikroanalytischen Ergebnisse betrachtet, die in den Tabellen I und II aufgeführt sind, sieht man, daß das Chinin mehrere negative Reaktionen gibt, durch die es sich von den übrigen unterscheiden läßt, und außerdem mit Ammoniumrhodanid *(Stephenson, Rossi)* eine typische Reaktion zur Unterscheidung von Chinidin gibt; dieses letztere weist ferner eine schöne spezifische Reaktion mit Kieselwolframsäure *(Martini)* auf, durch die es sich vom Cinchonin (abweichende Kristallbildung) und vom Chinin und Cinchonidin (amorphe Niederschläge) unterscheidet. Cinchonin und Cinchonidin schließlich unterscheiden sich voneinander durch die Borax- und die Natriumselenit- oder Natriumtellurit-reaktion.

Tabelle II.

Reagens	Chinin	Chinidin	Cinchonin	Cinchonidin	Grenzkonzentration
$SiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot H_2O$ *(Martini)*	amorpher Niederschlag	farblose Tetraeder	Kristalle in Gestalt farbloser Hütchen, einzeln oder gruppiert	amorpher Niederschlag	1:20000 (Chinidin) 1:10000 (Cinchonin)
$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ *(Martini)*	amorpher Niederschlag	amorpher Niederschlag	rechteckige, große, farblose Prismen, einzeln oder gruppiert	unregelmäßige, längliche, farblose Täfelchen, teilweise in garbenförmig gebündelte Nadeln aufgelöst	1:10000
KCN *(Stephenson, Martini)*	ölige Tropfen und myeline Formen	feine, längliche Prismen, stern- oder garbenförmig vereinigt	nadelige Prismen in ähnlichen Sternen wie vorher	den nebenstehend beschriebenen ähnliche Kristalle	1:10000
Na_2SeO_3 *(Martini)*	—	—	farblose, lange, gerade oder schräge Prismen, einzeln oder gruppiert	lange, farblose Kristalle, zu Garben gebündelt, und breite Täfelchen	1:10000
Na_2TeO_3 *(Martini)*	Ähnliche Kristalle wie mit Natriumselenit				

Zusammenfassung.

Nach kritischem Studium der von anderen Autoren für den Nachweis und die Unterscheidung der vier Alkaloide der Cinchona (Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin) vorgeschlagenen Reaktionen stellte der Verfasser fest, daß diejenigen mit Kaliumjodid, Goldchlorid, Platinchlorid, Ammoniumrhodanid und Mercurichlorid die sichersten sind, und ermittelte jeweils die Empfindlichkeit.

Um den Mangel einer Unterscheidungsreaktion für Cinchonin und Cinchonidin zu beheben, findet der Autor nach verschiedenen vergeblichen Versuchen fünf neue Reagenzien (Kieselwolframsäure, Borax, Kaliumcyanid, Natriumselenit und Natriumtellurit) für diese beiden Alkaloide; eines davon, die Kieselwolframsäure, gibt eine schöne spezifische Reaktion mit Chinidin; Borax und Natriumselenit oder -tellurit ermöglichen die Unterscheidung von Cinchonin und Cinchonidin. Für sämtliche Reaktionen werden die Empfindlichkeitsgrenzen bestimmt.

Résumé *(W)*.

L'auteur, après une étude critique des réactions proposées par d'autres chimistes pour l'identification et la différenciation des 4 alcaloïdes du quinquina (quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine) a établi avec certitude que les plus sûres sont celles utilisant l'iodure de potassium, le chlorure d'or, le chlorure de platine, le sulfocyanure d'ammonium et le chlorure de mercure. Il a donné dans chaque cas la sensibilité.

L'auteur, après plusieurs recherches infructueuses, et pour remédier au manque d'une réaction de différenciation entre la cinchonine et la cinchonidine, donne pour ces deux alcaloïdes 5 nouveaux réactifs (acide silicotungstique, borax, cyanure de potassium, sélénite de sodium et tellurite de sodium); l'un de ceux-ci, l'acide silicotungstique, fournit une belle réaction spécifique pour la quinidine; le borax, le sélénite ou le tellurite de sodium, permettent la différenciation de la cinchonine et de la cinchonidine. La limite de sensibilité a été déterminée pour toutes ces réactions.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas“ de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien. Vorstand: Dr. *A. Martini*.

Über den mikrochemischen Nachweis und die Verbreitung des Eisens in den Pflanzen.

Von

Maria Aurelia Morello.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1939.)

Wenn es auch eine experimentell längst nachgewiesene Tatsache darstellt, daß das Eisen ein für die Pflanzen unentbehrliches Element ist, wie sich aus Aschenanalysen und den Erfahrungen bei Wachstumsversuchen in Nährlösungen ergeben hat (nach Methode „*Knop*“), so weiß man doch noch sehr wenig über die Form, in der es in den Zellen erscheint *(O. Tunmann)*, und über die Rolle, die es im Stoffwechselhaushalt der Pflanzen spielt. Die allerneueste Literatur über Pflanzenmikrochemie gibt uns über diese so außerordentlich wichtigen biologischen Probleme keinen Aufschluß, und auch die Angaben über den Nachweis des Eisens in den pflanzlichen Organen und Geweben sind spärlich und unvollständig. Aus diesem Grunde schien es mir nützlich und interessant, zu einem gewissen Teil dazu beizutragen, diese Lücken auszufüllen und den Boden für zukünftige Forschungen vorzubereiten. Eisen findet sich in den Pflanzen in wenig beständigen, bzw. in anorganischen Verbindungen oder auch in organischen Verbindungen, deren Zusammensetzung und Struktur noch nicht mit Genauigkeit bekannt ist. Diese Form, allem Anschein nach die vorherrschende, stellt das sog. „maskierte Eisen“ dar, dessen mikrochemische Charakterisierung außerordentlich schwierig ist. Für den Nachweis des anorganischen Eisens verwendete *Molisch* Kaliumferrocyanid (eine 2%ige Lösung in 5%iger Salzsäure), das bekanntlich in Gegenwart von Ferri-Ion einen amorphen Niederschlag von blauer Farbe $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe_4[FeCy_6]_3$ („Berlinerblau“) bildet, nachdem er festgestellt hatte, daß die übrigen Reagenzien, wie Salicylsäure, Tannin, Hämatoxylin, Ammoniumsulfid und Kaliumrhodanid, für die mikrochemische Technik ungeeignet sind. *Molisch* schlägt folgenden „modus operandi“ vor: Man läßt die zu analysierenden Pflanzenschnitte je nach

dem vorliegenden Fall während 1 bis 24 Stunden zur Maceration in einem gedeckten Glaskristallisator, der mit Ferrocyanidlösung gefüllt ist, liegen. Dann hebt man die Schnitte mit Hilfe von Glasstäbchen oder Nickelspateln heraus, legt sie auf einen Objektträger und fügt Salzsäure hinzu. Sofort oder nach wenigen Minuten entsteht eine blaue Färbung. Im Mikroskop kann man nun die durch die Farbreaktion kenntlichen eisenhaltigen Gebiete der Zellgewebe erkennen. Auf diese Weise konnte *Molisch* die Anwesenheit des genannten Elements in verschiedenen Algen, z. B. den Confervaceen und Desmidiaceen (z. B. in der Art *Closterium*) nachweisen, deren Zellwände Eisen in größeren Mengen enthalten, ferner in einigen Flagellaten, verschiedenen Flechten und vielen Samen, vor allem im Keim des weißen Senfes *(Sinapis alba)*, bei dem sich das Prokambialnetz, anfangs unsichtbar, nach Anwendung des Reagens in blauer Färbung abhebt. In der zweiten Ausgabe des Werkes von *Tunmann*[1] finden sich, außer den schon erwähnten, wenige Angaben, die sich auf das hier behandelte Thema beziehen. Im allgemeinen stellt man den Eisengehalt pflanzlicher Organe durch Aschenanalyse fest. So hat man z. B. größere Mengen dieses Elements in den Wasserpflanzen nachgewiesen, in Samen und oberem Holz, aber selten mehr als 1%. Das gleiche gilt von den Rinden. In Blättern finden sich gewöhnlich höhere Gehalte. Über die Feststellung des Eisens *in situ* liegt keine Angabe vor, mit Ausnahme des vorgenannten Beispieles des Senfs.

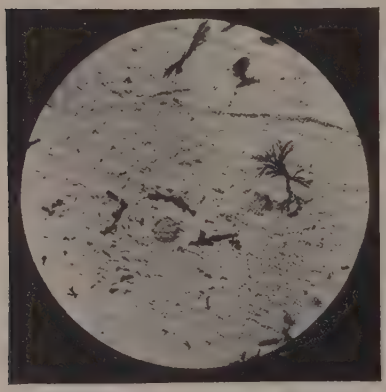


Abb. 1. Eisenhaltige Kristalle in der Mittellamelle der Epidermiszellhaut der Zwiebelschuppe von *Allium Cepa*.

Wenn man in Mindestgrenzfällen an Eisen das Reagens Kaliumferrocyanid mit Salzsäure länger einwirken lassen muß, kann es vorkommen (wie *Molisch* und *Tunmann* beobachteten), daß die Bildung von Berlinerblau durch unmittelbare Ausfällung des Eisens aus dem Ferrocyanid eintritt; deshalb erschien es mir angebracht nachzuprüfen, ob unter den Kristallisationsreaktionen, die in der mikrochemischen Literatur genannt werden, eine vorhanden sei, die genügend spezifisch und empfindlich zum Nachweis des Eisens in Pflanzen ist. Da das Sparteinsulfat als Reagens auf Eisen schon für die Pflanzenmikrochemie vorgeschlagen worden ist,[2] wollte ich durch Versuche nachprüfen, ob diese

[1] *O. Tunmann* und *L. Rosenthaler*, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. Berlin 1931.
[2] *A. Martini*, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 164 (1937).

Reaktion sicher arbeitet, und im zutreffenden Fall damit meine Untersuchungen fortsetzen. Gemäß den in der diesbezüglichen Arbeit *A. Martinis* enthaltenen Angaben löste ich zunächst 5 g Sparteinsulfat in 50 ccm destilliertem Wasser, fügte dann 40 g Ammoniumrhodanid zu und ergänzte die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ccm. Zuerst benützte ich solche Pflanzen, die (nach *Molisch* und *Tunmann*) sehr viel Eisen enthalten: den Wassermais *(Victoria cruciana)*, die Camalote *(Pontederia cordata)* und den Spinat *(Spinacia oleracea)*.

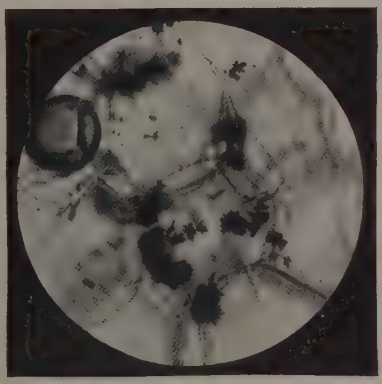


Abb. 2. Querschnitt aus dem Stamm der Weinrebe *(Vitis vinifera)*.

Die angewendeten chemischen Substanzen waren sämtlich „pro analysi"-Präparate von Merck. Trotzdem wollte ich mich zuvor darüber vergewissern, ob in den Chemikalien keinerlei Eisen vorhanden sei, und brachte zur Kontrollprobe die Reagenzien entsprechend der in der diesbezüglichen Arbeit angegebenen Reihenfolge auf den Objektträger: 1. Salzsäure (1 : 12); 2. Perhydrol; 3. Lösung von Sparteinrhodanid. Die Probe fiel negativ aus. Dann stellte ich von den drei genannten Pflanzen Organschnitte her, die in der beigefügten Übersichtstafel aufgeführt sind. Dabei vermied ich jederlei Arbeitsbestecke aus Stahl, damit durch die Anwesenheit von Säuren im Zellinhalt die Oberfläche der Instrumente nicht angegriffen werden könnte. Auf diese Weise schaltete ich die Bildung von präparatfremden Eisensalzen und damit zugleich eine etwaige dauernde Fehlerquelle für die vorzunehmenden mikroskopischen Beobachtungen aus. In einigen Fällen gelang mir die Herstellung genügend feiner und durchsichtiger Präparate der Versuchspflanzen aus freier Hand (Abtrennung von Blattoberhaut, von Oberhaut junger oder grüner Stengel, Wurzeln usw. nach kurzer vorheriger Maceration in destilliertem Wasser zwecks Aufweichung); in anderen Fällen wendete ich vorherige Aufweichung und dann zur Bearbeitung Glasstückchen mit schneidenden Kanten an. Beim Wassermais fand ich zahlreiche, in Garben vereinigte rote Kristallnadeln in der Stengeloberhaut, auf der Ober- oder Unterseite der Blätter, im Blütenstengel und in den Blütenblättern; bei der Camalote zahlreiche Kristalle in den Saughärchen, in der Oberhaut des Blattes und Stengels, in den Luftkammern und in den Blütenblättern; beim Spinat außerordentlich zahlreiche Kristalle in der Wurzel, im Stengel und im Blatt nicht nur in den Oberhaut-,

Übersichtstafel.

Familie	Spezies	Eisengehalt	× = gering × × = mittelmäßig × × × = reichlich	
Kompositen	1. *Cynara Scolymus*	Artischocke	Stengel	× × ×
			Blatt	× × ×
			Blattoberhaut	× × ×
			Nebenblätter	× × ×
			Blüte	× × ×
	2. *Lactuca sativa*	Gartensalat	Blatt	× ×
			Stengel	× ×
			Stengeloberhaut	× × ×
	3. *Taraxacum officinale*	Löwenzahn	Saughaare	× × ×
			Wurzel	× ×
			Blatt	× ×
			Blattoberhaut	× ×
	4. *Cichorium Intybus*	Wilde Cichorie	Stengel	× × ×
			Stengeloberhaut	× × ×
			Blatt	× ×
			Blattoberhaut	× ×
			Blattstengeloberhaut	× ×
Liliaceen	5. *Allium Cepa*	Küchen-zwiebel	Würzelchen	× × ×
			Stengel	× × ×
			Stengeloberhaut	× × ×
			Blatt	× ×
			Blattoberhaut	× × ×
	6. *Allium sativum*	Knoblauch	Würzelchen	× × ×
			Zahnschnitt	× ×
			Stengeloberhaut	× ×
			gr. Stengelschnitt	×
Umbelliferen	7. *Daucus carota*	Mohrrübe (Möhre)	Saughaare	× × ×
			Wurzeloberhaut	× × ×
			Wurzel	× ×
			Kernzylinder	× ×
			Blatt	× ×
	8. *Apium graveolens*	Sellerie	Stengel	× × ×
			Blattoberhaut	× ×
			Blatt	× × ×
			Blattstengel	×
	9. *Petroselinum sativum*	Petersilie	Saughaare	× × ×
			Blatt	×
			Blattoberhaut	×
			Blattstengel	×

Familie	Spezies	Eisengehalt	× = gering × × = mittelmäßig × × × = reichlich	
Kukurbitaceen	10. *Cucurbita maxima*	Kürbis	Außenschicht	× ×
			Innenschichten	× ×
			Zwischenfleisch	—
	11. *Cucumis Citrullus vulgaris*	Wassermelone *(Sandia)*	Kristalle in allen Teilen der Wickelranke und der Frucht	
	12. *Luffa cilindrica*	Luffa	Stengeloberhaut	× × ×
			Blatt	× ×
			Blattoberhaut	×
			Saft	× ×
			Frucht	× ×
			Außenschicht	×
			Parenchym	×
	13. *Cucumis sativus*	Gurke	Fruchtoberhaut	×
			Fruchtfleisch	× × ×
Leguminosen (Papilionaceen)	14. *Vicia Faba*	Pferde- oder Saubohne	Würzelchen	× ×
			Stengeloberhaut	× ×
			Blatt	× ×
			Schotenoberhaut	× × ×
			Schoteninnenhaut	× ×
			Bohnenoberhaut	× × ×
	15. *Pisum sativum*	Saaterbse	Stengeloberhaut	× ×
			Stengel	× × ×
			Blatt	× ×
			Schotenoberhaut	×
			Schotenfleisch	× ×
			Erbsenoberhaut	× × ×
Papilionaceen	16. *Phaseolus vulgaris*	Bohne	Stengel	× × ×
			Triebknospe	× × ×
			Schotenoberhaut	× ×
			Bohnenoberhaut	×
	17. *Medicago sativa*	Luzerne	Wurzeloberhaut	× ×
			Würzelchen	× × ×
			Stengeloberhaut	× × ×
			Blatt	× × ×
			(Kristalle in Interzellularräumen und auf der Oberhaut)	
			Saft	× ×
	18. *Trifolium pratense incarnatum*	Futterklee	Saughaare	× ×
			Wurzeloberhaut	× ×
			Stengel	× ×
			Stengeloberhaut	×
			Blattstiel	× ×
			Blatt	× ×
			Saft	—

Familie	Spezies	Eisengehalt	× = gering × × = mittelmäßig × × × = reichlich	
Papilionaceen	19. *Oxalis corniculata*	Hornklee	Blatt	× × ×
Kakteen	20. *Opuntia vulgaris*	Feigenkaktus	Stengeloberhaut Stengelfleisch	× × × ×
Pontederiaceen	21. *Pontederia cordata*	Camalote	Saughaare Blattoberhaut Blattstieloberhaut Luftkammer Blütenblatt Große Zellen mit zahlreichen kleinen Kristallen in ihrem Innern. Zellränder lebhaft gefärbt. Die größten Kristalle finden sich in den Winkeln der Zellen.	× × × × × × × × × × × × × × ×
Nymphaeaceen	22. *Victoria cruciana*	Wassermais	Stengeloberhaut Stengel Blattoberseite Blattunterseite Blütenstiel Blütenblatt	× × × × × × × × × × × × × × ×
Kruciferen	23. *Nastorium officinale (Nasturtium)*	Brunnenkresse	Saughaare Stengel Blattoberhaut Blatt Saft	× × × × × × × × × × × ×
	24. *Raphanus sativus*	Radieschen	rote Oberhaut Blatt Blattoberhaut Wurzel	× × × × × × × × × ×
	25. *Brassica napus*	Rettich	Wurzeloberhaut Wurzel Blatt	× × × × × × ×
Solanaceen	26. *Solanum lycopersicum (esculentum)*	Tomate	Blatt Stengel Frucht { Außenschicht Frucht { Mittelschicht Frucht { Saft Samen	× × × × × × × × × × × × × × × × ×
	27. *Solanum tuberosum*	Kartoffel	Saughaare Stengel Blattoberhaut Knollenoberhaut Knolle	× × × × × × × × —

Familie	Spezies	Eisengehalt	× = gering × × = mittelmäßig × × × = reichlich	
Gramineen	28. *Zea maïs*	Mais	Stengel	—
			Kornoberhaut	× × ×
			Stempelnarbe	× × ×
			Knollenspindel	× × ×
			Blütenhüllblatt	×
	29. *Triticum vulgare*	Weizen	Stengeloberhaut	×
			Stengel	×
			Kornoberhaut	×
			Blütenhüllblatt	—
Moreen	30. *Ficus carica*	Feigenbaum	Stamm	×
			Stammoberhaut	×
			Blatt	×
			Fruchtoberhaut	× ×
			Innengewebe	× ×
			Milchsaft	—
			Frucht	—
Chenopodiaceen	31. *Beta vulgaris*	Rote Rübe	Saughaare	× × ×
			Wurzeloberhaut	× × ×
			Wurzel	× ×
			Stengeloberhaut	×
			Stengel	×
			Blattoberhaut	× × ×
			Blatt	× ×
	32. *Spinacea oleracea*	Spinat	Wurzel	× × ×
			Stengel	× × ×
			Stengeloberhaut	× × ×
			Blatt	× × ×
			Blattoberhaut	× ×
			Saft	×
Amygdalaceen und Pomaceen	33. *Prunus amygdalus communis*	Mandelbaum	Blatt	—
			Stengel	—
			Samen	×
			Kernhaut	—
	34. *Pirus malus*	Apfelbaum	Stengel	× ×
			Stengeloberhaut	×
			Triebknospe	×
			Blattoberhaut	×
			Kernhaus	× ×
			Fruchtfleisch	—
	35. *Pirus communis*	Birnbaum	Stengel	× × ×
			Stengeloberhaut	× × ×
			Triebknospe	× ×
			Blatt	× ×
			Blattoberhaut	×
			Kernhaus	×
			Fruchtfleisch	—

Familie	Spezies	Eisengehalt	× = gering × × = mittelmäßig × × × = reichlich	
Amygdalaceen und Pomaceen	36. *Prunus armenaca*	Aprikosenbaum	Wurzel	× ×
			Stengel	× ×
			Blatt	× ×
			Fruchtfleisch	× ×
			Fruchtaußenhaut	×
	37. *Prunus domestica*	Pflaumenbaum	Blattoberhaut	× × ×
			Blatt	× ×
			Fruchtaußenhaut	× ×
			Fruchtfleisch	× × ×
	38. *Persica vulgaris*	Pfirsichbaum	Stengel	× × ×
			Blatt	× ×
			Fruchtaußenhaut	× ×
			Fruchtfleisch	× × ×
			Pfirsichkern	× × ×
Aurantiaceen (Rutaceen)	39. *Citrus aurantium*	Apfelsinenbaum	Blatt	× ×
			Fruchtschale	× × ×
			Fruchtfleisch	× × ×
			Fruchtinnenhaut	× ×
	40. *Citrus medica*	Zitronenbaum	Blatt	× ×
			Stengel	× × ×
			Fruchtschale	× × ×
			Fruchtfleisch	× × ×
			Fruchtinnenhaut	× ×
	41. *Citrus mobilis*	Mandarinenbaum	Saughaare	× × ×
			Stengel	×
			Blattoberhaut	×
			Blatt	×
			Fruchtschale	—
			Fruchtfleisch	—
			Fruchtinnenhaut	×
Ampelideen (Vitaceen)	42. *Vitis vinifera*	Echte Weinrebe	Saughaare	× × ×
			Stengel	× ×
			Blattstengel	—
			Stengeloberhaut	×
			Blatt	× × ×
			Triebknospe	×
			Fruchtschale	× × ×
			Fruchtfleisch	× ×
			Saft	—

sondern auch in den Parenchymzellen. Bei der weiteren Durchführung der gleichen mikrochemischen Eisenreaktion bei den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Pflanzen konnte ich hinsichtlich der Kristallform beobachten, daß die Kristalle zwar bei der Mehrheit der Versuche die

vorbeschriebene Eigentümlichkeit aufwiesen, sich zuweilen aber auch baumförmig gruppierten oder die Form kurzer, überkreuzter Stäbchen annahmen. In einigen Fällen erschienen sie auch isoliert innerhalb der Gewebe oder bildeten gewisse Entstehungskerne, von denen kleine mehr oder weniger stark gefärbte Kristalle ausstrahlten.

In großer Zahl erscheinen die Kristalle fast immer in den Oberhautgeweben, und zwar in den alleräußersten Schichten, ferner in den Wurzelsaughaaren und im Inhalt der meisten Früchte. Bei sorgfältig ausgeführten Schnitten, die eine gute Beobachtung der Gewebezellen ermöglichen, war festzustellen, daß die Überkreuzung der Kristallnadeln an den Zellwänden oder in den Scheitelpunkten der winkelbildenden Zellwände ihren Stützpunkt findet. Fast alle der untersuchten Pflanzen enthalten Eisen in mehr oder weniger großen Mengen, die natürlich bei Wiederholung des Versuches an derselben Pflanze oder auch je nach den verschiedenen Wachstumsperioden jeweils gewissen Schwankungen unterliegen.

Zusammenfassung.

Nach kurzem Hinweis auf bibliographische Unterlagen über den Nachweis des Eisens in Pflanzen und auf Grund der bereits nachgewiesenen Bedeutung des Sparteinrhodanids als Reagens zur mikrochemischen Erkennung des Ferri-Ions *in situ* ermittelt die Verfasserin an den verschiedenen Organen von 42 verschiedenen Pflanzen die Anwesenheit und Verteilung des Eisens und stellt die erhaltenen Versuchsergebnisse in einer Übersichtstafel zusammen.

Résumé *(W).*

Après une brève référence aux sources bibliographiques relatives à l'identification du fer dans les plantes, d'autre part sur la base de l'action déjà démontrée du sulfocyanure de spartéine en qualité de microréactif des ions fer III «*in situ*», l'auteur décèle la présence et la répartition du fer dans les divers organes de 42 plantes différentes; elle établit ensuite un tableau synoptique des résultats obtenus.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley

Quantitative Drop Analysis. XII. The Determination of Ultrafilterable Calcium of Blood [1]

By

H. C. Johnson and **P. L. Kirk**

With 1 figure

(Received January 15, 1940)

Ultrafiltration of blood serum or plasma through collodion membranes has shown that about half of the calcium is bound to the blood proteins in a non-filterable form, the other half of the calcium appearing in the filtrate. The technique of *A. R. Moritz*[2] and its modifications using filtration through collodion membranes under negative pressure has perhaps been most widely used in the study of this effect. As pointed out by *P. L. Kirk* and *C. G. King*[3] in studying the blood calcium distribution in jaundice, the use of positive pressure produces results less subject to criticism, and is at the same time simpler in practice.

The relative and absolute amounts of ultrafilterable calcium of blood[4, 5] have been extensively studied in many other pathological conditions, including tetany, allergies, malignant diseases, and rickets. The most important clinical use of the method appears to be in the study and diagnosis of tetany. Since the usual methods require a considerable amount of blood serum or plasma (about 5 ml), they are most difficult to apply to tetany of small children from whom it is difficult to obtain the corresponding amounts of whole blood.

The drop scale method described here is applicable to about 0,1 ml

---

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] *A. R. Moritz*, J. biol. Chemistry **64**, 81 (1925); **66**, 343 (1925).

[3] *P. L. Kirk* and *C. G. King*, J. Lab. clin. Med. **11**, 928 (1926).

[4] *L. Gunther* and *D. M. Greenberg*, Arch. intern. Med. **45**, 983 (1930); **46**, 67, 72 (1930); **47**, 660 (1931).

[5] *A. T. Shohl*, Ann. Rev. Biochem. **2**, 207 (1933). — *C. L. A. Schmidt* and *D. M. Greenberg*, Physiologic. Rev. **15**, 297 (1935).

of serum or plasma, an amount that may be obtained readily from the ear or finger tip, as well as from small experimental animals and even large insects.

Experimental

The ultrafilter used in this investigation is shown in Fig. 1. It consisted of two brass tubes *A* and *B* drilled to fit snugly over glass capillary tubing of about 2 mm or less bore and 7 to 8 mm outside diameter, and cemented to the glass tubing by means of *Krönig* cement.[1] Around the brass tubes was fitted a brass collar, *C*, threaded to tube *A* and engaging tube *B* by means of a shoulder. The middle portion of this collar was cut away on two sides leaving only narrow strips of brass connecting the upper and lower portions and rendering the filter itself visible at all times. The glass tubes were flared and ground on the ends so that when pressed together by rotation of collar *C* they gave a tight fit in which a flat piece of collodion membrane was held at point *D*. This construction allowed tight clamping of two glass tubes without rotating them with respect to each other.

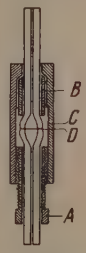


Fig. 1. Ultrafilter for Small Volumes of Liquids

The membranes used were cast from a 4 per cent solution of Parlodion in 40—60 mixture of absolute alcohol and dry ether, containing 5 per cent by volume of ethylene glycol. The casting was performed in the usual way[2] in test tubes or alternatively on a flat glass plate floated in mercury. Small disks of the proper size to fit in the filter apparatus were cut from these and stored in water containing a drop of chloroform as a preservative. Commercial, graded collodion membranes should prove satisfactory though they were not employed.

The assembled filter after introduction of the blood serum, was hung from a descending arm of a glass manifold with a piece of rubber tubing. As many filters could be attached to the manifold as there were outlets, the same pressure source serving for all. Those not in use were sealed with a screw clamp. The manifold was attached to a pressure bottle or flask as described by *P. L. Kirk* and *C. G. King*.[3] A 2-liter bottle served as a pressure vessel, being attached to a water line, a manometer, and the manifold through a tight rubber stopper. Water was run into the bottle which was thus a part of a closed system, until the manometer read the desired pressure when the water was turned off but not disconnected. If there were no leaks in the system, the pressure would remain essentially constant for the duration of any series of filtrations

[1] 1 part white wax and 4 parts rosin melted together.
[2] *D. M. Greenberg* and *L. Gunther*, J. biol. Chemistry 85, 491 (1930).
[3] See footnote 3, p. 254.

without further attention. The filtrate collected immediately below the filter disk and could be removed by a long tipped capillary pipette inserted in the lower glass capillary.

Serum was prepared by centrifuging a small amount of blood (usually 4 drops obtained from a finger tip, the tail of a mouse, etc.) in an air driven high speed centrifuge previously described,[1] which packed the corpuscles and the clot and yielded about half of the original blood volume as serum. The serum was transferred to the ultrafilter with a capillary pipet having a long fine tip so that it could be placed down on the membrane directly, after which the filter was connected to the pressure apparatus and filtration started.

Table I

Titer 0,00723 N *Mohr* salt λ	Ca found	
	γ	mg/100 ml
13,7	1,99	5,32
14,7	2,13	5,71
11,3	1,64	4,39
11,8	1,71	4,58
14,7	2,13	5,71
12,2	1,77	4,74
12,5	1,81	4,86
11,3	1,64	4,39
12,5	1,81	4,86

Filtration was performed under a pressure of 150 to 200 mm of mercury. The time necessary to filter approximately one half of the serum was usually 3 to 4 hours, though with some bloods a longer time was required. The porosity of the filter, the pressure applied, and the kind of blood determined this time, so that no absolute time limit may be stated. In a few instances it was desirable to allow filtration to proceed over night.

Some filter tubes which were not perfectly ground showed leakage. In these cases it was necessary to seal around the outside of the tube with *Krönig* cement at the position of the filter. This effectively stopped leakage and made it unnecessary to discard the tubes until they could be reground.

Samples, both serum and ultrafiltrate, were analysed by means of the drop scale calcium method described by *R. Lindner* and *P. L. Kirk*.[2] Typical analyses of ultrafiltrates of mouse serum are shown in Table I. Each value represents the calcium found in 37,3 λ of ultrafiltrate from an individual mouse.

Aside from the fact that the figures shown in Table I are within the accepted range of ultrafilterable blood calcium values, they cannot be used to interpret the absolute validity of this procedure. The calcium method used was thoroughly checked against known calcium solutions and yielded results averaging $101\% \pm 1{,}3\%$. The ultrafiltrate was protein free by test. Since the collodion used was prepared by a standard

[1] *P. L. Kirk*, Mikrochem. **14**, 1 (1933).
[2] *R. Lindner* and *P. L. Kirk*, Mikrochem. **22**, 291 (1937).

method this procedure must be considered to have met the requirements by which all ultrafilterable calcium methods are gauged.

Summary

A procedure is described for the ultrafiltration of 0,1 ml of blood serum or plasma for determination of the ultrafilterable fraction of the blood calcium. The procedure has been checked by the tests commonly used for this purpose, and yields results whose validity is about that of the usual macro determinations.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Ultrafiltration von 0,1 ccm Blutserum oder Plasma zur Bestimmung der ultrafiltrierbaren Fraktion des im Blut enthaltenen Calciums zum Gegenstand hat. Die Methode wurde in der für diesen Zweck allgemein üblichen Weise geprüft und zeitigte Ergebnisse, deren Zuverlässigkeit etwa die gleiche wie die der gewöhnlich angewendeten Makrobestimmungsverfahren ist.

Résumé *(W).*

On décrit un procédé qui a pour but l'ultrafiltration de 0,1 cmc. de serum sanguin ou de plasma, en vue de la détermination de la fraction «ultrafiltrable» du calcium contenu dans le sang. La méthode a été expérimentée dans ce but selon la manière habituelle et les résultats actuels sont aussi probants que ceux des macrométhodes ordinaires.

Istituto di Chimica Biologica della R. Università di Padova
(Prof. Dott. *A. Roncato*).

La Titolazione Polarografica del Rame nel Fegato di Diverse Specie Animali.

G. Baldassi.

(Trasmesso, 31. I. 1940.)

1. Cenni sull'Importanza del Rame in Biologia.

Da molte ricerche risulta che al Cu sono da attribuire funzioni biologiche di qualche interesse. La sua diffusione in tutti gli organi, la sua costante presenza nei diversi tessuti e le azioni che esso dimostra in molte esperienze con finalità biologiche, rende evidente la necessità per gli organismi di questo metallo, se anche presente in minime quantità. Da esperienze, specialmente fatte da autori americani, risulta chiara l'importanza del Cu per guarire le anemie alimentari e si è potuto mettere anche in evidenza alcuni fatti che inducono ad ammettere un intervento di questo elemento nella ematopoiesi (1)—(12), (14), (15).

Inoltre l'influenza, che il Cu esercita nei processi ossidativi dell'organismo, è già in parte assodata dalle azioni di questo elemento particolarmente sull'acido ascorbico e sugli tioacidi; molte sostanze infatti che si trovano specialmente nel regno vegetale e che catalizzano l'ossidazione dell'acido ascorbico, si dimostravano contenere Cu (13), (16), (17). Scopo delle presenti ricerche è stato quello di arrivare ad un metodo per determinare con assoluta esattezza il quantitativo del Cu nel fegato di diverse specie animali che fra tutti gli organi è quello più ricco di rame.

Non mancano ricerche precedenti alla mia, dirette allo stesso scopo, ma i metodi di dosaggio del Cu, proposti da vari autori, sono certamente poco tranquillizzanti per le ragioni di cui diremo.

O. Warburg propose un metodo di dosaggio del Cu, basato sulla velocità di ossidazione della cisteina, in quanto la presenza di piccole quantità di Cu esercita un'azione catalizzante (18). *J. Bjerrum*, seguendo lo stesso criterio, anzichè cisteina, usa altri tioacidi (19).

È evidente che questi metodi sono troppo indiretti e, se possono essere adatti per dimostrare l'azione ossidante del Cu, non lo sono certamente per la determinazione quantitativa di questo elemento, nella

considerazione che nei processi di catalisi non esiste rapporto lineare fra quantità del catalizzatore e velocità della reazione e che molte condizioni estrinseche possono influire sullo svolgimento di una azione catalitica.

Il metodo *M. R. Guillemet*, che consiste nell'incenerimento umido del materiale, nell'allontanamento del Fe mediante l'aggiunta di piridina, nella deposizione elettrolitica del Cu, nella ridisoluzione del deposito catodico rameico con l'acido fosfomolibdico, e susseguente titolazione con permanganato fino a scolorazione, per il suo difficile e lungo procedimento, non è certamente pratico e lascia il sospetto di facili perdite (20).

Il metodo colorimetrico è quello che più è sembrato adatto allo scopo. Esso consiste nell'incenerimento della sostanza organica, oppure nella semplice precipitazione con acido tricloracetico delle sostanze proteiche.

Le ceneri disciolte, oppure il filtrato tricloracetico sono trattati con dietilditiocarbamato sodico. Questa sostanza si combina facilmente con Cu, dando un sale complesso di Cu di color giallo. Trattando delle soluzioni di sali rameici della concentrazione di 1 : 10.000.000 la reazione sarebbe ancora presente (11)—(12).

Secondo gli autori che si servirono di questi metodi, il maggior inconveniente è l'eventuale presenza del Bi. Ma questa preoccupazione non turba nel caso di ricerca biologica, in quanto il Bi ne è sempre assente. Dobbiamo però fare osservazione che le piccole quantità di Cu presenti nel materiale biologico ed il fatto che spesso si è costretti partire da quantità piccole di sostanza, portano per conseguenza l'ottenimento di un'intensità di colorazione di quella soluzione, che si deve sottoporre al colorimetro, estremamente debole, per cui le letture in queste condizioni riescono assai difficili e quindi il dosamento esatto impossibile. Non solo, ma non mi risulta che si sia cercato di stabilire se la colorazione della soluzione del complesso rameico sopraricordata segua la legge di *A. Beer* e *G. E. Lambert*, ricerca che è condizione necessaria in ogni determinazione colorimetrica, a meno che non si deducano i valori quantitativi delle sostanze in esame da curve empiriche preventivamente preparate mediante soluzioni Standard.

Per arrivare a valori esatti del minimo contenuto in Cu del materiale biologico, mi sono servito del metodo polarografico. Con questo metodo e per lo stesso scopo di dosaggio di minime quantità di Cu, avevano compiuto alcune ricerche preliminari *A. Roncato* e *B. Bassani* (21). Ma restavano però da superare alcune difficoltà di metodo, di cui sarà detto seguito e che io credo di aver superato.

2. Brevi Considerazioni Teoriche sul Metodo Polarografico.

Del dispositivo polarografico e della sua applicazione particolarmente in ricerche biologiche faremo solo brevi accenni. Il metodo polarografico

fu ideato nel 1922 da *J. Heyrovský* e *M. Shikata*. Esso rappresenta una modificazione del comune metodo elettrolitico, largamente usato nella chimica analitica.

In realtà il metodo polarografico non è solo applicabile a ricerche di carattere analitico, sia qualitative che quantitative, ma il suo uso può essere esteso anche alla risoluzione di interessanti problemi fisico-chimici (misure di tensione superficiale, constatazione di modificazioni nella struttura molecolare, determinazione della reversibilità o no di processi

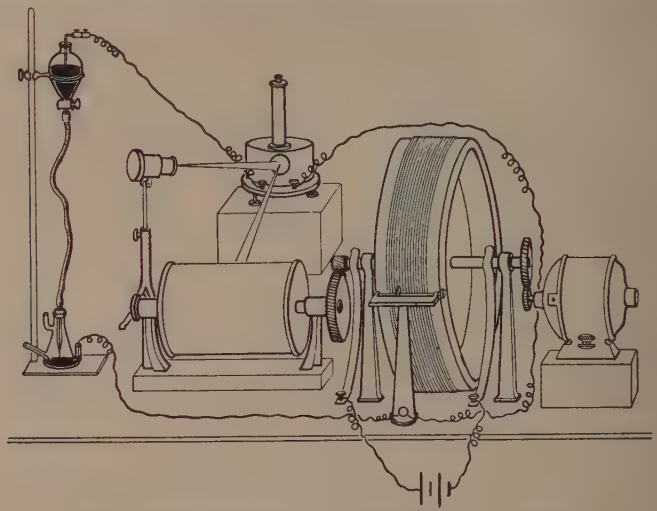


Fig. 1. Dispositivo d'insieme del polarografo senza il reostato.

ossido-riduttivi ecc.). In questa nota, trattandosi di ricerche di carattere esclusivamente analitico, considereremo il polarografo solamente sotto questo punto di vista.

Così ci limitiamo a ricordare solo quel tanto di fondamenti teorici della polarografia che valgono a rendere possibile, anche ai profani a questo metodo, di interpretare una curva polarografica in problemi sempre di carattere analitico.

Non ci occuperemo quindi della descrizione dettagliata dell'apparecchio, del suo uso e dei calcoli richiesti in ogni singola esperienza, principalmente per arrivare alla identificazione di una sostanza, la cui presenza nella soluzione in esame è rilevata da un'onda di riduzione.[1]

[1] Rimandiamo chi desiderasse ulteriori dettagli sull'uso del polarografo ai lavori originali di *J. Heyrovský* ed alla monografia di *G.Semerano* (27); per le sue applicazioni a studi biologici alle note di *A. Roncato* e suoi allievi (21), (22), (23).

Il polarografo è un apparecchio di elettrolisi, corredato di un felice insieme di dispositivi che permettono *a*) di applicare alla cella elettrolitica una forza elettromotrice progressivamente crescente da 0 a 2—4 volt, *b*) di registrare fotograficamente il voltaggio (ascissa) applicato alla cella elettrolitica e la corrispondente intensità di corrente (ordinata) durante l'elettrolisi, *c*) di mantenere costante la resistenza del circuito elettrolitico, anche variando la sensibilità del galvanometro (Fig. 2), *d*) di registrare per via ottica il galvanometro.

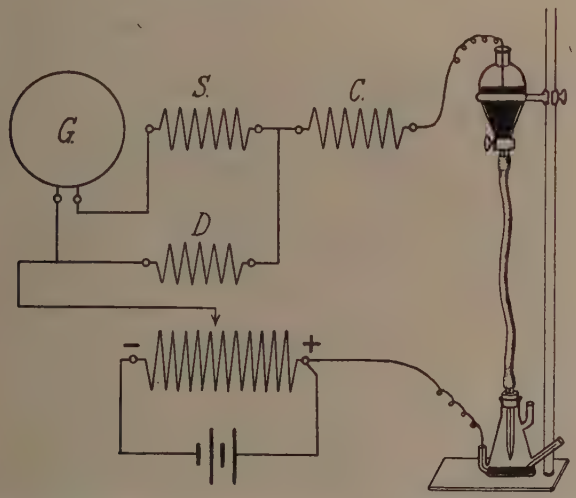


Fig. 2. Schema del dispositivo per ottenere variazioni nella sensibilità del galvanometro senza modificare la resistenza totale del circuito elettrolitico.

Fin quì il polarografo ci appare come un apparecchio di elettrolisi ingegnoso bensì, ma affatto originale.

L'originalità del polarografo stà tutta nella sua particolare cella elettrolitica. È da essa che dipendono tutti i vantaggi che da questo apparecchio si possono ritrarre e la sua applicabilità a ricerche che prima non erano solvibili, anche con i metodi elettrolitici più perfezionati.

È pertanto sulla cella elettrolitica e sui vantaggi che essa permette di raggiungere che ci soffermeremo, sia pure brevemente.

Prima che si conoscesse il dispositivo polarografico, prelievi di curve corrente — voltaggio erano stati fatti, ma l'incostanza, per condizioni sperimentali presumibilmente eguali, che tali curve presentavano, se ottenute con elettrodi fino allora in uso, ha impedito l'utilizzazione di tali curve per determinazioni che richiedevano una precisione oltre un certo limite, come p. e. nel caso della microanalisi, oppure nei casi che

richiedevano la sicura testificazione da parte della curva stessa che i processi chimici in istudio decorrevano o no reversibilmente.

È noto *(L. Michaelis)* che anche con i così detti elettrodi indifferenti di platino o di oro si ottengono curve corrente-voltaggio, che risentono più o meno della individualità dell'elettrodo.

Bastano talora, nella soluzione in esame, tracce analiticamente non rilevabili di alcune sostanze, perchè esse, accumulandosi durante il processo elettrolitico sull'elettrodo, presupposto indifferente, ne modifichino profondamente e permanentemente le proprietà.

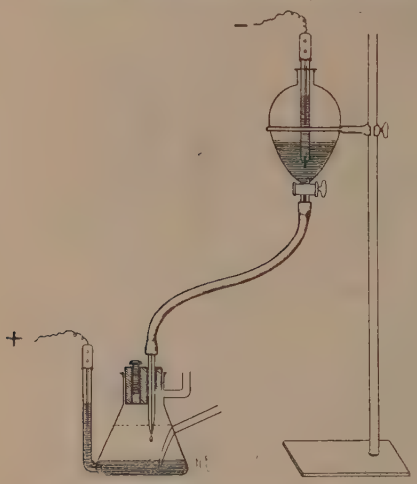


Fig. 3. Cella elettrolitica a catodo a goccia di Hg. Il Hg arriva al capillare da un serbatoio la cui altezza si regola a seconda della velocità desiderata del gocciolamento.

Si soleva e si suole dire in questi casi che l'elettrodo è avvelenato, senza che il più delle volte sappiamo rendercene la ragione. Di quì la sentita necessità di poter disporre di elettrodi, i quali permanessero in condizioni costanti e determinate e quindi riproducibili.

Tale vantaggio fu raggiunto da *J. Heyrovský* e *M. Shikata* mediante la cella elettrolitica ad elettrodi di mercurio, con il catodo a goccia.

L'impiego del mercurio come materiale elettrodico impedisce però di poter utilizzare il polarografo per lo studio di fenomeni anodici, in quanto il mercurio all'anodo non si comporta come elettrodo indifferente, essendo soggetto a fenomeni di ossidazione.

Ma se con ciò l'uso del polarografo rimane limitato allo studio dei soli fenomeni di riduzione catodica, d'altra parte si ha il vantaggio che questi studi possono essere eseguiti, come vedremo, con grande esattezza.

In ogni modo anche i soli processi di riduzione sono così numerosi e così interessanti, oltre che nel campo strettamente chimico, anche in quello biologico, che il metodo dell'elettrolisi a goccia di mercurio rappresenta indiscutibilmente un notevole progresso nella tecnica scientifica. Lo dimostra il fatto che nel corso di pochi anni le ricerche compiute col suo impiego si contano già a centinaia[1] ed hanno sortito risultati brillantissimi e talora insperati.

[1] Per la bibliografia quasi completa sulle ricerche polarografiche vedi l'indice compilato da *J. Heyrovský* stesso riportato nella bibliografia del lavoro di *A. Roncato* e *B. Bassani* sull'archivio di Scienze Biologiche vol. **19**, 6 (1934).

Gli elettrodi della cella elettrolitica polarografica, ambedue a mercurio, come si è detto, hanno un'estensione differente.

Il catodo è rappresentato da una goccia di mercurio che si rinnova continuamente entro la soluzione in istudio, alla quale arriva un capillare di vetro congiunto con un serbatoio di mercurio (vedi Fig. 1 e 3).

Rinnovamento, o piccolezza del catodo è l'essere questo costituito da mercurio, sono condizioni che si associano assieme per dare all'elettrolisi polarografica un insieme di notevoli pregi che possono essere così riassunti [*A. Roncato* e *B. Bassani* (21)]. Il rinnovamento del catodo, col cambiarsi continuo della goccia di mercurio, rende facilmente riproducibili i fenomeni in istudio, in quanto evita l'influenza che sui processi elettrodici esercita l'accumulo, anche di tracce, di sostanze estranee presenti in piccole quantità in ogni soluzione e che agiscono spesso cataliticamente, ed impedisce che si istituiscano fenomeni di passività al catodo, in quanto la superficie del mercurio è sempre fresca e pulita.

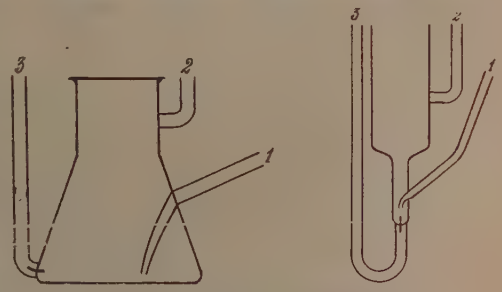


Fig. 4. Figura di celle più comunemente usate.

L'ingrandimento progressivo della goccia di mercurio, rendendo possibile il contatto della sua superficie con sempre nuovi strati della sostanza riducibile, impedisce che si costituiscano fenomeni di polarizzazione da concentrazione, in quanto non può verificarsi impoverimento di questa sostanza intorno all'elettrodo che va progressivamente aumentando di volume.

Il catodo a mercurio presenta inoltre una elevata sopratensione nei riguardi specialmente della deposizione dell'ione idrogeno, sempre presente nelle soluzioni acquose.

Per questa sovratensione il potenziale, a cui si deposita l'idrogeno, è molto più negativo di quello che si osserva mediante un catodo di platino platinato. Ciò ha reso possibile polarograficamente lo studio della deposizione dei metalli più elettro-positivi (metalli alcalini e alcalino-terrosi) e lo studio delle riduzioni di certi aggruppamenti atomici come p. e. quello carbonilico, i quali altrimenti richiederebbero un potenziale fortemente negativo.

La sovratensione dell'idrogeno sul mercurio non viene modificata finchè non si abbiano amalgame molto concentrate: questa possibilità, col dispositivo polarografico, è praticamente esclusa, perchè il gocciolamento impedisce che il metallo separato possa accumularsi indefinita-

mente al catodo. Si noti inoltre che molti metalli, una volta depositati sul catodo, si sciolgono nel mercurio, formando spontaneamente un'amalgama. Questa spontaneità di formazione di un'amalgama dimostra che le amalgame posseggono minore energia libera del sistema costituito dai componenti e quindi ne consegue, per ovvie ragioni termodinamiche, che la tensione di soluzione dei metalli amalgamati è inferiore a quella dei metalli puri. In altre parole i metalli amalgamati si avvicinano, dal punto di vista elettrochimico, al comportamento dei metalli più nobili.

È interessante che proprio i metalli più elettropositivi, i metalli alcalini e alcalino-terrosi, quelli cioè che maggiormente interessano dal

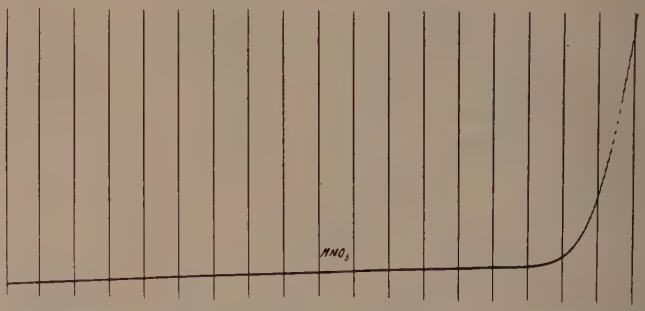


Fig. 5. Polarogramma di una soluzione purissima di KNO_3 0,10 N, come dimostra l'assenza di sostanze riducibili ad eccezione del K. (S. 1/10.)

punto di vista biochimico, danno più facilmente amalgame, alcuni anzi con formazione addiritura di composti chimici del tipo p. e. $NaHg_6$. Ne deriva che questi metalli si riducono sul mercurio ad un potenziale che può essere perfino di 1200—1400 millivolta meno negativo di quello che a loro competerebbe nella scala elettrochimica.

La minore tensione di solubilità dei metalli amalgamati si unisce alla sovratensione dell'idrogeno sul mercurio a rendere possibile e agevole lo studio polarografico della deposizione dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Queste condizioni ideali, nelle quali si compie l'elettrolisi mediante il catodo a goccia di mercurio, ci permettono di compiere l'elettrolisi e di seguirne l'andamento anche con correnti d'intensità straordinariamente piccole, *dell'ordine di* 10^{-8}—10^{-7} *ampères*.

Il vantaggio della possibilità di usare correnti di minima intensità consente la misurazione di concentrazioni di ioni o di sostanze organiche riducibili, straordinariamente piccole.

Usando il galvanometro della sensibilità dell'ordine di $3{,}4 \cdot 10^{-9}$ ampères per 1 mm. di deflessione ad un metro di distanza, quale è quello usato nelle mie esperienze, le onde di riduzione cominciano ad apparire

ad una concentrazione dell'elettrolita circa 10^{-6} N. Se si considera poi che, usando celle opportune, è sufficiente 1 ccm. di soluzione di elettrolita, ne deriva che la quantità assoluta di sostanza rilevabile, almeno tale da permettere una determinazione qualitativa, può raggiungere valori dell'ordine di 10^{-9} grammo-equivalenti.

Per questa ragione il metodo polarografico supera in qualche caso in sensibilità il metodo spettrografico, con il vantaggio di prestarsi incomparabilmente meglio come vedremo per ricerche quantitative.

Le piccolissime intensità di corrente impiegate durante l'elettrolisi polarografica ed il breve tempo necessario nelle misure consentono che la composizione della soluzione in esame non venga praticamente modificata, come lo dimostra il fatto che una stessa soluzione può essere elettrolizzata ripetutamente, senza che si mostri alcuna differenza nel l'andamento del polarogramma. Ciò può avere una grande importanza quando si studiano soluzioni che non possono andare perdute od inquinate.

Poichè ripetendo l'elettrolisi nella stessa soluzione veniamo praticamente a trovarci sempre nelle condizioni iniziali di composizione chimica, noi, confrontando due polarogrammi, ottenuti l'uno di seguito all'altro, dopo aver apportato una qualche modificazione chimica o chimico-fisica alla soluzione, siamo autorizzati a riferire a tale modificazione le eventuali differenze trovate nei due polarogrammi.

Ma il massimo pregio del metodo polarografico, pregio che è la risultante di tutti gli altri, è quello di prestarsi più di ogni altro metodo elettrolitico all'attuazione delle condizioni di reversibilità.

A questa attuazione, oltre tutte le altre condizioni già accennate, concorre il fatto che l'elettrolisi polarografica può compiersi impegnando piccole quantità di energia. Non occorre spendere parole per dimostrare come questa sia una condizione favorevole perchè il processo si mantenga in un intorno molto vicino a stati di equilibrio, che si spostano bensì con continuità, ma che si mantengono tali al variare progressivo dei potenziali catodici.

Di questa reversibilità possiamo avere la prova dall'analisi matematica delle curve polarografiche.

Si consideri che la possibilità di raggiungere e di dimostrare lo stato di reversibilità in processi di riduzione, rappresenta la garanzia più sicura che il processo in studio non è affetto e quindi non è alterato da fenomeni passivi o secondari più o meno indecifrabili, per cui i dati che da essi processi si ottengono e le conseguenze che se ne deducono, raggiungono il valore della certezza.

A differenza del catodo, l'anodo pure di mercurio, nella cella elettrolitica è invece molto esteso. La ragione di questa sproporzione è la seguente:

La natura di una sostanza che si riduce al catodo della cella polarografica, ossia la determinazione qualitativa di essa, viene desunta dal

potenziale raggiunto dal catodo, in seguito ad applicazione di f. e. m. progressivamente crescenti ai due elettrodi e precisamente allorquando il galvanometro mostra un aumento brusco dell'intensità di corrente, segnalata a sua volta da un'ascissa rapida della curva nel polarogramma.

Ora, al momento in cui si verifica questo brusco aumento di corrente, a noi non è dato di conoscere direttamente il potenziale raggiunto dal catodo, ma conosciamo solo, in millivolts, la grandezza della f. e. m. che si è dovuta applicare ai due elettrodi perchè il potenziale catodico raggiunga quel certo valore.

Infatti sia ricordato che i potenziali segnati all'asse dello ascisse del polarogramma non rappresentano i potenziali catodici, quelli cioè che

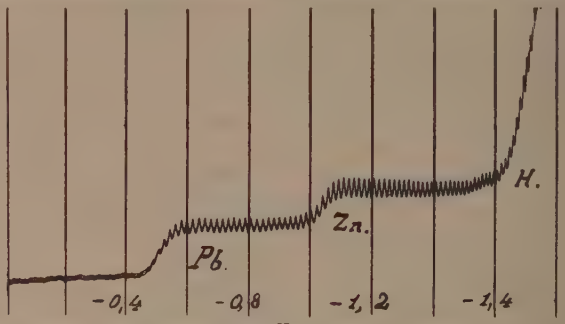


Fig. 6. Polarogramma di una soluzione acida $\frac{N}{10}$ di LiCl, che conteneva come impurità tracce di Pb e di Zn.

a noi interessano a conoscere, ma rappresentano i valori della f. e. m. progressivamente crescente prelevata dagli accumulatori ed applicata alla cella elettrolitica.

Tale forza e. m. è impiegata non solo alla polarizzazione del catodo, ma anche alla polarizzazione dell'anodo, ed inoltre, a vincere la resistenza ohmica della cella.

Supposto che il valore della f. e. m. letto sulle ascisse e corrispondente al punto, in cui l'intensità di corrente mostra nella curva polarografica un brusco aumento di intensità, sia eguale ad E, per quanto è detto, avremo:

$$E = Ir + (\Pi_a - \Pi_c) \qquad (1)$$

dove I è l'intensità di corrente, letta sulle ordinate, e corrispondentemente a quel punto del polarogramma in cui si vuole determinare il potenziale catodico, r è la resistenza della cella, Π_a e Π_c rispettivamente il potenziale anodico e catodico di quel punto.

Trascurando — ciò che dal punto di vista pratico è concesso, data la piccola intensità delle correnti in gioco — il valore di Ir, la (1) diventa:

$$E = \Pi_a - \Pi_c \qquad (2)$$

Dei termini di questa equazione noi conosciamo sperimentalmente solo E (f. e. m. applicata corrispondente al punto del polarogramma nel quale si vuole determinare il potenziale catodico) leggibile sull'asse delle ascisse. Evidentemente per conoscere Π_c occorre conoscere anche Π_a, cioè il valore del potenziale anodico.

Poichè la f. e. m. applicata polarizza tanto il catodo che l'anodo, sarebbe impossibile, noto E, calcolare il valore Π_c allorquando il valore di Π_a mutasse continuamente assieme a Π_c durante l'applicazione della f. e. m.[1]

Sono precisamente le grandi dimensioni dell'anodo di mercurio rispetto a quelle del catodo (goccia) — condizione attuata dalla cella polarografica —, che rendono possibile di evitare questo inconveniente, in quanto per tale condizione il valore del potenziale anodico si mantiene costante, quantunque aumenti la f. e. m. applicata. Ciò che varia al crescere della f. e. m. applicata è invece solo il potenziale catodico Π_c, il quale và assumendo valori progressivamente sempre più negativi, fino a raggiungere quello che permette la riduzione della sostanza in esame.

Come la diversità delle dimensioni dei due elettrodi permetta di raggiungere la costanza del potenziale anodico, risulta facilmente dalle seguenti considerazioni:

All'inizio dell'esperienza, quando la soluzione in esame, contenuta nella cella, viene in contatto con i due elettrodi di mercurio e quando ancora non è applicata alcuna forza elettromotrice, essi assumono un determinato potenziale, eguale per tutti e due, il cui valore dipende dalla natura, concentrazione e temperatura della soluzione. Tale potenziale può essere misurato e riferito al potenziale dell'elettrodo normale a calomelano considerato eguale a 0.[2]

Applicando una f. e. m. ai due elettrodi, l'azione polarizzante che essa esercita, è per ogni elettrodo proporzionale alla loro densità di corrente cioè alla quantità di corrente che attraversa la loro unità di superficie. È evidente allora che, data la grande superficie dell'anodo rispetto

---

[1] Del resto la determinazione del valore del potenziale ad ogni punto del polarogramma e quindi anche nel punto corrispondente al potenziale catodico di decomposizione, è un procedimento facile e rapido.

Come ho già detto, in questa nota non entro in particolarità di carattere puramente tecnico.

Nel maggior numero dei casi però il valore Ir nei calcoli si può trascurare, perchè i prelievi polarografici, di solito, vengono compiuti ad elevata sensibilità del galvanometro, per cui l'intensità I di corrente in gioco è straordinariamente piccola (dell'ordine di 10^{-6}, 10^{-8} ampères) e d'altra parte la resistenza ohmica r della cella polarografica si aggira di regola intorno ai 1000 ohm. e raramente li supera.

[2] Ci si riferisce all'elettrodo normale a calomelano perchè i potenziali nelle ricerche polarografiche sono sempre riferite al potenziale di tale elemento considerato eguale a 0.

a quella del catodo, la densità di corrente in quest'ultima sarà enormemente più grande di quella dell'anodo, per cui il potenziale di quest'ultimo praticamente non si modifica durante l'elettrolisi, ma permane a quel valore che aveva assunto inizialmente, prima dell'applicazione della f. e. m. Nella formola $E = \Pi_a - \Pi_c$, Π_a è il valore del potenziale costante durante tutta l'elettrolisi polarografica e misurabile sperimentalmente all'inizio o alla fine dell'esperimento.

Tale espediente per mantenere costante il potenziale anodico durante l'elettrolisi fu per la prima volta suggerito da *W. Nernst* e *C. Gläser* e, come si vede, fu vantaggiosamente messo in pratica da *J. Heyrovský* e *M. Shikata* nella loro cella polarografica.

Da quanto abbiamo finora detto risulta che la particolare disposizione della cella polarografica assomma ai pregi, già ricordati, del catodo a goccia di mercurio, quelli di un anodo elettricamente impolarizzabile, ciò che a sua volta permette di ricavare con grande facilità, dalla f. e. m. corrispondente ad ogni punto della curva polarografica, i rispettivi potenziali catodici.

E poichè fra i potenziali catodici dal catodo durante l'elettrolisi polarografica, quello che corrisponde al brusco aumento dell'intensità di corrente dipende solo dalla natura della sostanza[1] che viene ridotta al catodo, *questo potenziale rappresenta un indice inequivocabile nell'analisi polarografica qualitativa* e comunemente viene denominato „potenziale di decomposizione".[2]

[1] Il valore del potenziale di decomposizione, oltre dipendere dalla natura della sostanza che si riduce, dipende anche dalla sensibilità usata e dalla temperatura.

Si può in ogni modo, mediante il calcolo, togliere l'influenza di queste variabili e determinare il potenziale di decomposizione solo inerente alla natura della sostanza, ciò che permette la sua identificazione qualitativa.

I potenziali di decomposizione delle diverse sostanze sono raccolti già in tabelle, che vanno di giorno in giorno arricchendosi di nuovi dati, a mano a mano che il metodo polarografico va estendosi nella ricerca scientifica.

[2] Per quanto riguarda il meccanismo con cui ad un determinato potenziale, catodico la riduzione di una sostanza diventa notevole, ricordiamo che l'aumento della negatività del catodo, per la applicazione di f. e. m. progressivamente crescenti agli elettrodi della cella, fa sì che fin dal primo momento in cui incomincia a stabilirsi una d. d. p. tra gli elettrodi della cella polarografica, inizia un leggero processo di elettrolisi: la cosidetta *elettrolisi invisibile*. Coll'aumentare progressivo della polarizzazione della goccia, ossia coll'aumentare della sua negatività, ad ogni potenziale che la goccia assume, si deposita su di essa una quantità progressivamente crescente di metallo che costituisce, corrispondentemente alla d. d. p. stabilita, un'amalgama diluita in equilibrio con la concentrazione degli ioni nella soluzione.

Si arriva così a formare quell'amalgama che starebbe in equilibrio con la soluzione che la circonda, anche senza la f. e. m. esterna. Da questo momento in poi un'ulteriore aumento della f. e. m. applicata agli elettrodi provoca una notevole deposizione di ioni e quindi un brusco aumento dell'intensità della

Ma accanto al problema qualitativo, si presenta anche il problema quantitativo, ed anche questo può essere risolto polarograficamente. È necessario che noi svolgiamo sempre in via sintetica, anche le basi teoriche di questo lato della questione.

Come abbiamo già visto, raggiunto, col crescere della f. e. m. applicata alla cella, il potenziale di decomposizione, la curva polarografica inizia un tratto ascendente più o meno ripido.

Se la concentrazione dell'ione o delle sostanze che si riduce al catodo è piccola oppure se è limitata la sensibilità del galvanometro, il tratto ascendente della curva polarografica, che fa seguito al tratto iniziale più o meno orizzontale, si mantiene dentro il film fotografico e raggiunta una certa altezza, si piega nuovamente per ritornare più o meno orizzontale.

Si ottiene così una di quelle curve di riduzione che per brevità furono chiamate „onde". Queste onde si chiamano onde di diffusione.

Vediamo quale sia la ragione per cui l'intensità di corrente (altezza dell'onda) non aumenta continuamente coll'aumentare della f. e. m. elettrolizzante (aumento della negatività del catodo) e perchè le onde di riduzione si chiamano di „diffusione".

È noto che esiste equivalenza tra l'intensità di corrente e quantità di sostanza o di ioni che vengono ridotti al catodo, limitandoci a considerare i soli fenomeni catodici. Ora, quando inizia l'onda di riduzione, la concentrazione della sostanza riducibile nell'immediato intorno del catodo va diminuendo, e questa diminuizione, fino ad un certo punto, viene compensata dalla diffusione di altra sostanza dal rimanente della soluzione.

Perchè l'intensità di corrente, coll'aumentare della negatività del catodo, possa aumentare parallelamente, sarebbe necessario che nell'intorno del catodo, la concentrazione della sostanza riducibile, per il gioco compensatorio tra il fenomeno di riduzione e quello di diffusione, si mantenesse tale da poter sopperire al trasporto delle cariche elettriche.

Ciò però non può verificarsi indefinitamente, perchè si arriva ad un'intensità di corrente tale, che la quantità di sostanza o di ioni, che si portano al catodo per diffusione, diventa solo sufficiente a mantenere costante questa intensità, ma non permette un suo ulteriore aumento.

Arrivati a questo punto, l'intensità di corrente diventa indipendente dal voltaggio applicato, per cui s'inizia quel tratto rettilineo di curva polarografica, successivo all'onda di riduzione, lungo il quale, pur aumentando il potenziale catodico, si ha la stessa intensità di corrente. La note-

---

corrente, e segnalato da una brusca deflessione dello specchio del galvanometro, contrassegnata nel polarogramma, da un elevazione rapida della curva, che prima, con l'equilibrarsi della corrente polarizzante con la corrente di polarizzazione, aveva un decorso quasi orizzontale.

vole partecipazione dei fenomeni di diffusione nelle genesi delle onde di riduzione, e la limitazione che essi impongono all'altezza di queste onde giustificano la denominazione „onda di diffusione".

Da quanto fu detto è comprensibile come l'altezza delle onde di riduzione sia tanto più grande quanto maggiore è la concentrazione nella soluzione della sostanza che viene ridotta, perchè per questa condizione gli strati di soluzione immediatamente vicini al catodo, sono già inizialmente ricchi di materiale destinato al trasporto delle cariche elettriche.

È comprensibile anche come per una stessa concentrazione della sostanza riducibile, l'onda di diffusione aumenti coll'aumentare della temperatura oppure coll'agitazione della soluzione.

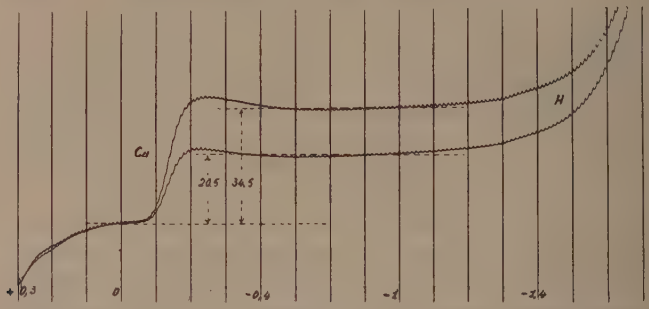


Fig. 7. Polarogramma di due onde di riduzione del Cu in materiale biologico (fegato di bue). L'onda inferiore è senza aggiunta. La onda superiore è con aggiunta di 0,1 cm. di $Cu(NO_3)_2$ 0,0035 N.

Tanto in un caso che nell'altro vengono infatti favoriti i processi di diffusione, e precisamente perchè l'aumento della temperatura si risolve in una intensificazione della forza cinetica e quindi dei movimenti degli ioni e delle molecole, e perchè l'agitazione raggiunge lo stesso effetto per semplice azione meccanica.

Mantenendo però costante la temperatura e non operando l'agitazione durante l'elettrolisi, l'altezza dell'onda è proporzionale alla concentrazione della specie che si riduce. Data questa proporzionalità, per misurare quantitativamente una sostanza (di cui prima si è individualizzata la presenza e la natura mediante la determinazione del potenziale di decomposizione), si ricorre generalmente al metodo di aggiungere al liquido in esame una quantità nota della sostanza. Dall'aumento che subisce l'onda di riduzione per questa aggiunta, si calcola la quantità di sostanza presente nel liquido.

3. Tecnica per la Microdeterminazione Polarografica del Rame.

Per poter determinare col polarografo qualitativamente e quantitativamente il rame contenuto in materiale biologico, è necessario, innanzi

a tutto, procedere all'incenerimento di questo materiale. Le ceneri così ottenute vanno riprese con un acido in modo che il rame che parzialmente o totalmente può trovarsi allo stato di ossido rameico, resti salificato.

A questo scopo in una prima serie di esperienze, dopo incenerimento in muffola elettrica, ho ripreso le ceneri con acido cloridrico, portate a secco a bagno-maria per allontanare l'eccesso di acido e quindi sciolte in una soluzione di un cloruro alcalino.[1]

L'esito della polarografia di queste soluzioni a base di cloruro rameico e cloruro di Li fu o negativo, o l'onda, che si è dimostrata sicuramente

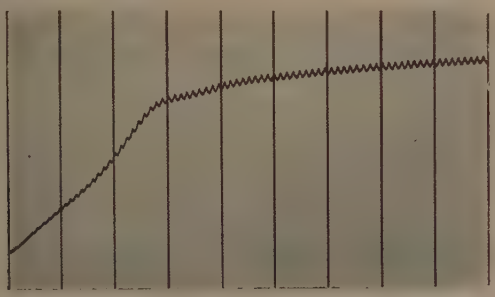


Fig. 8. Polarogramma di una soluzione di $CuCl_2$ $\frac{N}{0{,}0035}$. All'inizio del polarogramma l'onda di riduzione del Cu era già in atto.

dovuta a rame, in quanto aumentava di altezza con l'aggiunta di tracce di cloruro rameico, era già in atto all'inizio del prelievo polarografico (vedi Fig. 8); ciò impediva la misura della sua altezza e quindi la determinazione quantitativa del rame. Inoltre questa onda appariva irregolare.

Per ben comprendere la natura e la portata di questa prima difficoltà, alla quale mi trovavo di fronte, e per poter valutare gli accorgimenti usati per superarla, dovremo richiamarci ad alcune condizioni che si verificano quando il mercurio è posto in contatto con una soluzione di un determinato elettrolita.

---

[1] In polarografia si usa con predilezione quale soluzione *fondamentale* la soluzione 0,1 N di LiCl, perchè consente il rilievo polarografico di tutte le sostanze che si riducono a potenziali meno negativi di quelli dei corrispondenti al Li, ed il litio, come è noto, si scarica a potenziale fortemente negativo. Chiamasi fondamentale la soluzione nella quale a sua volta viene sciolta la sostanza in esame. Non si può adoperare H_2O distillata, perchè altrimenti la resistenza ohmica della cella sarebbe troppo grande e l'intensità di corrente eccessivamente piccola. La natura della soluzione fondamentale varia da caso a caso ed è suggerita da considerazioni per le quali rimando alle trattazioni generali sulla polarografia [*H. Hohn* (26), *A. Roncato* (21, (23), *J. Heyrovský* e *G. Semerano* (27)].

Applicando agli elettrodi di una cella polarografica la f. e. m. progressivamente crescente degli accumulatori, la polarizzazione del catodo inizia *dal quel potenziale che esso spontaneamente ha assunto per il semplice contatto con la soluzione in cui è immerso* (potenziale di riposo, *Ruhepotential*). Questo potenziale coll'aumentare della polarizzazione catodica va successivamente assumendo valori decrescenti (meno positivi o più negativi). Anche l'anodo, in quanto anch'esso è formato da mercurio ed è immerso nella stessa soluzione, acquista, prima dell'applicazione della f. e. m., *lo stesso potenziale di riposo del catodo*. A differenza però del catodo, l'anodo, per le ragioni già dette, durante l'applicazione della f. e. m. crescente, non subisce la polarizzazione anodica, vale a dire esso non acquista potenziali progressivamente crescenti, *ma permane al potenziale di riposo*.

Il valore di questo potenziale iniziale del catodo (e quindi anche quello iniziale dell'anodo), data la sua origine, dipende dalla natura della soluzione in cui è immerso.

Sarà bene soffermarci brevemente sulle cause di questo potenziale. Il mercurio, come gli altri metalli, tende a mandare in soluzione ioni mercurosi e mercurici (Hg_2 e Hg), questi ultimi in piccola quantità rispetto ai primi, in quanto le due specie di ioni si trovano rispettivamente nel rapporto di 120 : 1 (24). E' noto che questa tendenza per il mercurio è piuttosto piccola, in relazione alla sua posizione nella scala elettrolitica degli elementi, e quindi *esso non può assumere potenziali fortemente negativi* rispetto alla soluzione. — Ciò vale quando la soluzione, in cui è immerso il mercurio, non è di natura tale da captare gli ioni mercurosi presenti. Questa captazione si verifica invece allorquando nella soluzione sono presenti anioni, i cui sali mercurosi sono poco solubili o quando tra soluzione e ioni mercurosi sono possibili reazioni che conducono alla formazione di sali complessi.

La prima evenienza è per noi maggiormente interessante come quella che in pratica può presentarsi con una certa frequenza.

Consideriamo, p. e. il caso in cui il mercurio sia immerso in una soluzione fondamentale di cianuro di potassio. Gli ioni mercuriosi presenti, reagendo con l'ione CN-formano cianuro mercuroso, estremamente poco solubile. Poichè in questo modo la tendenza del mercurio a mandare ioni in soluzione non è più controbilanciata dalla presenza di una certa quantità di questi, nuovi ioni mercurosi vanno in soluzione ed il potenziale di riposo del mercurio andrà acquistando valori più negativi, fino a raggiungere un valore tale da impedire l'ulteriore liberazione di ioni.

Il potenziale dunque spontaneamente assunto dal mercurio, immerso in una soluzione, varia principalmente a seconda della natura degli anioni presenti.

Riferiamo in proposito, desumendolo dalle tabelle di *R. Abegg* (25) il valore del potenziale assunto dal Hg immerso in una soluzione di un suo sale ma ad anione differente.[1]

Hg	$Hg(NO_3)_2$ 0,05	HNO_3 0,036	KNO_3 1,0	KCl 1,0	Hg_2Cl_2 solido	Hg + 0,444
Hg	$Hg(ClO_4)$ 0,05	KNO_3 0,1		1,0	solido	Hg + 0,471
Hg	Hg_2Cl_2 solido	KCl 0,05	KNO_3 1,0	1,0	solido	Hg + 0,076
Hg	HgO solido	NaOH 1,0		1,0	solido	Hg + 0,109
Hg	HgS solido	H_2S 0,06	KNO_3 1,0	1,0	solido	Hg — 0,476

Si scorge che il potenziale di riposo, assunto dal mercurio e riferito all'elettrodo normale a calomelano, può essere positivo o negativo *ed è tanto più negativo quanto più insolubile è il sale mercurioso corrispondente* all'anione presente nella soluzione in cui il mercurio è immerso (SH^-; Cl^-).

Ora teniamo presente che il potenziale di riposo del mercurio, quello cioè che esso assume spontaneamente nella cella polarografica per la semplice immersione nella soluzione dell'elettrolita, coincide con l'inizio della curva polarografica, perchè da esso, come abbiamo già detto, inizia la polarizzazione catodica durante l'applicazione della f. e. m. polarizzante. È *evidente allora che una sostanza non potrà essere rilevata polarograficamente, se il suo potenziale di scarica è meno negativo di quello di riposo del catodo.*

Ciò premesso, ritorniamo al nostro caso della determinazione polarografica del rame.

Poichè il rame è un elemento che per le sue proprietà elettro-chimiche si avvicina molto al mercurio, la scarica catodica degli ioni rameici avviene a potenziali che cadono tutti in un intorno, nel quale possono trovarsi alcuni dei potenziali di riposo del mercurio, immerso in determinate soluzioni.

Ne consegue allora che, se per talune condizioni sperimentali, si verifica che il potenziale di riposo degli elettrodi a mercurio è più negativo di quello di scarica degli ioni rameici, non sarà possibile il rilievo polarografico di questi ultimi. In questo caso gli ioni rameici si scaricano totalmente o parzialmente già prima dell'applicazione della f. e. m. polarizzante, per un doppio scambio con gli ioni mercurosi presenti (Fig. 8).

[1] Poichè il secondo semi-elemento delle pile prese in considerazione è formato dall'elettrodo normale a calomelano e poichè i valori dei potenziali sono da noi riferiti a quello di questo elemento fatto eguale a zero, i valori riportati sono i potenziali da noi considerati.

Queste considerazioni teoriche rendono perfettamente ragione dei miei insucessi, quando cercavo stabilire la presenza e la quantità di rame da una soluzione di cloruri. L'anione Cl^- forma infatti con gli ioni mercurosi un sale poco solubile, ed il potenziale di riposo del mercurio in tale modo si sposta verso valori più negativi rispetto al potenziale di scarica del rame.

Ho pensato allora di riprendere le ceneri con acido nitrico in modo da ottenere il rame allo stato di nitrato; questo sale prima della polarografia veniva sciolto in una soluzione fondamentale di 0,1 N di KNO_3. Il potenziale di riposo del mercurio dimostrò in questo caso, data la presenza di anioni nitrici, un valore sufficentemente positivo (+ 0,3—0,4 volt) così da permettere il prelievo dell'onda di riduzione del rame contenuto nel materiale biologico in esame.

L'optimum delle condizioni sperimentali non era però ancora raggiunto; i polarogrammi ottenuti anche con questo metodo mostravano ancora frequentemente un andamento irregolare e si è potuto stabilire che questa irregolarità dipendeva dal fatto che l'onda di riduzione del rame si accompagnava ad una seconda onda, che più o meno completamente si sovrapponeva e sommava alla prima.

Dato che il ferro è sempre presente in materiale biologico, specialmente se contenente sangue, e dato il valore del potenziale di scarica dell'ione ferrico molto vicino a quello dell'ione rameico, era logico il supporre che la seconda onda inquinante la prima fosse dovuta al ferro.

La giustezza di questo sospetto è stata dimostrata confrontando tre distinti polarogrammi, il primo ottenuto da una soluzione di $Cu(NO_3)_2$, il secondo da una soluzione di nitrato ferrico, il terzo dalla mescolanza delle due soluzioni. Come soluzione fondamentale fu usata sempre, come al solito, quella di KNO_3 0,10 N.

Nel polarogramma che conteneva ambedue gli elementi ho riscontrato una sovraposizione più o meno completa delle due onde, quella rameica e quella ferrica e l'altezza complessiva delle due onde era superiore alla somma delle due onde ottenute separatamente.

Quest'ultimo fatto mi riesce inspiegabile; esso però dimostra una interdipendenza nei processi ossido-riduttori del rame e del ferro, quando i due elementi sono contemporaneamente presenti, ciò che forse può essere di un certo interesse, considerando che tra questi due elementi esistono delle relazioni d'importanza biologica, come abbiamo accennato nella prima parte di questa nota.

Questi risultati dimostravano che, per ottenere un'onda di riduzione del rame da materiale biologico, era necessario preventivamente allontanare gli ioni ferrici provenienti massimamente dal sangue contenuto in questo materiale.

L'allontanamento degli ioni ferrici da quelli rameici, per poter determinare polarograficamente questi ultimi, è un problema che fu abordato anche da *H. Hohn*.

Questo A. per l'esame polarografico del Cu impiegò come soluzione fondamentale (26) una soluzione di cloruro ammonio al 10% sciolto in ammoniaca 2 N. L'ammoniaca veniva così a formare dei sali complessi col Cu ed inoltre precipitava il Fe eventualmente presente allo stato idrato. — Ma se questo espediente usato da *Hohn* poteva valere per il tipo delle sue ricerche, non poteva essere utilizzato nelle mie esperienze, perchè la formazione di sali complessi rameici rende meno sensibile il prelievo polarografico del Cu, già presente nelle mie soluzioni in minime quantità.

Ho pensato allora di separare il rame dal ferro dalla soluzione acida delle ceneri, mediante precipitazione del primo con H_2S.

Questo metodo ha dato il risultato desiderato senza alcuna perdita, ciò che fu confermato da controlli, nei quali si compivano tutte le manipolazioni, ma, invece che su materiale biologico, su miscele di quantità note e piccolissime di nitrato ferrico e nitrato rameico.

Il procedimento definitivo al quale sono arrivato, dopo aver preso in esame tutte le particolarità che l'esecuzione pratica può presentare, è il seguente:

Le ceneri del materiale biologico (si parte da 3—6 g. di sostanza originale) si trattano con acido cloridrico a caldo. Si porta a secco per allontanare l'eccesso di acido cloridrico e si scioglie il residuo in soluzione circa 0,3% di HCl; si centrifuga, si decanta e si lava due volte con la soluzione cloridrica, raccogliendo assieme le acque della decantazione.

Già in questo primo procedimento il ferro è in gran parte allontanato, in quanto gli ossidi di ferro presenti nelle ceneri ottenuti per arroventamento, sono poco solubili in acido cloridrico, mentre l'ossido rameico si trasforma in cloruro solubile.

Le acque di decantazione sono sottoposte al gorgogliamento di H_2S per 15′; il cloruro rameico precipita sotto forma di CuS, mentre le tracce di sali di ione ferrico restano in soluzione.

Si centrifuga, si lava, si ridiscioglie con acido nitrico fumante il tenue precipitato di CuS, che in molti casi è nettamente visibile.

Si versa il tutto della provetta in una capsula, lavando ripetutamente la provetta con HNO_3 fumante.

Si evapora l'eccesso di acido nitrico, prolungando il modico riscaldamento così da eliminare totalmente le piccole quantità di zolfo, che si erano formate per ossidazione del CuS da parte dell'acido nitrico.[1]

---

[1] Si potrebbe usare acido nitrico concentrato, anzichè acido cloridrico, fin dal primo momento, cioè quando vengono sciolte le ceneri perchè anche

Il residuo, costituito da $Cu(NO_3)_2$, si riprende con circa 10 ccm. della soluzione fondamentale di KNO_3 e si procede al prelievo polarografico.

Per eliminare l'onda di riduzione dell'ossigeno presente allo stato di soluzione, si fa gorgogliare per 5′ attraverso il liquido, già contenuto nella cella polarografica, H_2 o meglio N_2 purissimi.

L'onda di riduzione del rame ottenuta da soluzioni così preparate si manifesta netta e regolare.

Per il dosamento del rame si procede, come al solito, mediante aggiunta di una quantità nota di una soluzione titolata di $Cu(NO_3)_2$ e misurando

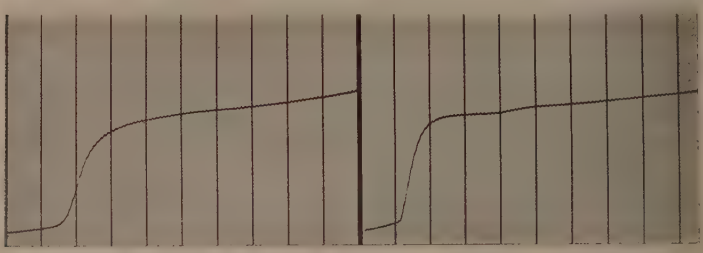


Fig. 9. Sovrapponibilità delle onde di riduzione del Cu, provenienti dalle ceneri dello stesso materiale e polarografate in due celle separate.

l'aumento di altezza che in tal modo subisce l'onda di riduzione del rame.

Per controllare ulteriormente la bontà del metodo in qualche caso ho polarografato in cella separate le due metà della stessa soluzione rameica proveniente dalle ceneri dello stesso materiale. Le due onde di riduzione risultano eguali e sovrapponibili (vedi Fig. 9).

4. Risultati Sperimentali e Considerazioni.

Le percentualità del contenuto in rame nel fegato sono diverse da specie a specie. Non si può dire che le maggior percentuali si trovino negli animali erbivori, in quanto accanto ai valori elevati per il bue, il vitello e per l'agnello si riscontrano valori più bassi per la cavia.

In ogni modo le percentuali massime si riscontrano negli erbivori.

Gli animali nei quali il contenuto di Cu nel fegato assume i valori più bassi sono i pesci.

È notevole il fatto che per la stessa specie le oscillazioni del contenuto in Cu non sono molto estese, per cui si può concludere che ciascuna di esse è contrassegnata da un particolare contenuto in Cu nel fegato.

---

nell'acido nitrico gli ossidi di ferro ottenuti per arroventamento sono poco solubili.

In questo caso però saremo costretti a sottoporre all'azione dell'H_2S, una soluzione di nitrati acidi per acido nitrico e si avrebbe una inopportuna grande precipitazione di zolfo.

Riporto nella tabella sottostante i risultati delle ricerche:

	mg. di rame pro chg. di fegato fresco		
	Valori massimi	Valori minimi	Media delle analisi
Zeus Faber	14	10	12
Chrysophyrys aurata	—	—	34
Plateffa platessa	—	—	12
Scomber scombrus	—	—	53
Scarpena	22	21	21,5
Pescatrice del mare	35	25	30
	99		
Bue	102	84	95
Vitello	—	—	106
	86		
Cane	62	47	65
Tacchino	16	27	21
Agnello	172	186	176
Cavia	49	46	47,5

Bibliografia.

(1) *A. Ross* and *I. M. Rabinowitsh*, J. biol. Chemistry **111**, 803 (1935): The copper content of urine of normal children.

(2) *Tung-Pi-Chou* and *William H. Adolph*, Biochemic. J. **29**, 476 (1935): Copper metabolism in man.

(3) *P. F. Hahn* and *E. Fairman*, J. biol. Chemistry **113**, 161 (1936): The Copper Content of some Human and Animal Tissues.

(4) *W. E. Krauss* and *R. G. Washburn*, J. biol. Chemistry **114**, 247 (1936).

(5) *Jean L. Kyer* and *Frank H. Bethell*, Society of Biolog. Chemists Scientific. Proceeding XXX, reported on the J. biol. Chemistry **114**, LX (1936): The requirement of iron and copper and the influence of diet upon haemoglobin formation during normal pregnancy.

(6) *E. O. Schultze*, *E. A. Elvehjem* and *E. B. Hart*, J. biol. Chemistry **115**, 453 (1936): Further studies on the availability of copper from various sources as a supplement to iron in haemoglobin formation.

(7) M. O. *Schultze*, *C. A. Elvehjem*, and *E. B. Hart*, J. biol. Chemistry **116**, 93 (1936): Studies on the copper and iron content of tissues and organs in nutritional anemia.

(8) *M. O. Schultze*, *C. A. Elvehjem*, and *E. B. Hart*, J. biol. Chemistry **116**, 107 (1936): Studies on the copper content of the blood in nutritional anemia.

(9) *A. Loeschke*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **199**, 125 (1931): Vergleichende Cu-Bestimmungen in Hühnerembryonen.

(10) *H. Jackson*, *L. Klein*, and *J. F. Wilkinson*, Biochemic. J. **29**, 330 (1935): The iron and copper content and the haemopoietic activities of stomach and liver preparations.

(11) *S. L. Tompsett*, Biochemic. J. **28**, 2088 (1934): The excretion of copper in urine and faeces and its relation to the copper content of the diet.

(12) *S. L. Tompsett*, Biochemic. J. **29**, 480 (1935): The copper and inorganic iron contents of human tissues.

(13) *D. C. Harrison*, Biochemic. J. **21**, 335 (1927): The catalytic action of traces of iron and copper on the anaerobic oxydation of sulphhydryl.

(14) *Lisabeth H. Beynon*, Amer. J. Physiol. **120**, 423 (1937): Is copper essential for iron utilisation?
(15) *I. J. Cunningham*, Biochemic. J. **25**, 1267 (1931): Some biochemical and physiological aspects of copper in animal nutrition.
(16) *C. M. Lyman*, *M.O. Schultze*, and *G. K. King*, J. biol. Chemistry **118**, 757 (1937): The effect of metaphosphoric acid and some other inorganic acids on the catalytic oxydation of ascorbic acid.
(17) *N. W. Pirie*, Biochemic. J. **25**, 1565 (1931): The oxydation of sulphhydric compounds by hydrogen peroxide.
(18) *O. Warburg*, Biochem. Z. **187**, 255 (1927): Methode zur Bestimmung des Kupfers und Eisens und über den Kupfergehalt des Blutserums.
(19) *J. Bjerrum*, Chem. Zbl. **1934 II**, 3491: Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen.
(20) *M. R. Guillemet*, Bull. Soc. Chim. biol. **14**, 1350 (1932): Dosage de quelques centièmes de milligramme de cuivre; application au sang, à l'hémocyanine et à divers autres tissus animaux.
(21) *A. Roncato* e *B. Bassani*, Arch. Scienze biol. **19**, 541 (1934): Studi polarografici applicati alla biochimica. Nota I. Generalità sul metodo polarografico e determinazione del rame nel sangue.
(22) *B. Bassani*, Arch. Scienze biol. **20**, 515 (1934): Nota II. La determinazione dello zinco nel sangue.
(23) *A. Roncato*, Tipografia del Seminario. Padova, 1933: Relazione sull'attività didattica e scientifica svolta durante il triennio 1931—1933, nell'Istituto di Chimica Biologica della R. Università di Padova.
(24) *A. Ogg*, Z. physik. Chem. **27**, 293 (1898). — *E. Abel*, Z. anorg. allg. Chem. **26**, 375 (1901). [Citati da *J. Revenda*: Collections de traveaux chimiques de Tchécoslovaquie **6**, 453 (1934)]: Anodic polarisation and the influence of anions.
(25) *R. Abegg*, *Fr. Auerbach* und *R. Luther*, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Halle 1911.
(26) *H. Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin 1937.
(27) *G. Semerano*, Il polarografo. Padova 1932.
(28) *W. Ostwald*-C. *Drucker*, Handbuch der allgemeinen Chemie: VIII., Bd. 1, 2: *Kremann-Müller*.

Riassunto.

L'A. ha determinato il contenuto in Cu nel fegato di diversi mammiferi e non mammiferi.

Si fa precedere una trattazione riassuntiva dei fondamenti teorici, su cui si basa il metodo polarografico, resa necessaria per poter interpretare le modalità pratiche seguite dall'A. nel dosamento del Cu. Risultò dalle presenti ricerche che il contenuto rameico delle differenti specie è variabile.

Il contenuto maggiore è stato trovato negli erbivori; il minimo nei pesci. Siccome il contenuto rameico nel fegato dei diversi individui di una specie oscilla lievemente, questo contenuto può considerarsi come una caratteristica della specie.

Zusammenfassung.

Der Verfasser hat den Kupfergehalt in der Leber verschiedener Säugetiere und Nichtsäugetiere festgestellt.

Ein Überblick über die theoretischen Grundlagen, auf denen die polarographische Methode fußt, wird vorausgeschickt, um die praktischen Maßnahmen, die vom Verfasser bei der Kupferbestimmung angewendet wurden, verständlicher zu machen.

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen zeigte sich, daß der Kupfergehalt bei den verschiedenen Spezies verschieden ist.

Der größte Kupfergehalt wurde bei den Herbivoren gefunden, der niedrigste bei den Fischen.

Da der Kupfergehalt in der Leber bei den einzelnen Individuen einer Spezies wenig schwankt, kann dieser Wert als charakteristische Eigenschaft der Spezies aufgefaßt werden.

Résumé *(W).*

L'auteur a déterminé la teneur en cuivre dans le foie de divers animaux, mammifères et non mammifères.

On donne un aperçu des bases théoriques sur lesquelles repose la méthode polarographique, afin de rendre plus compréhensibles les mesures pratiques utilisées par l'auteur pour cette détermination.

Le résultat des recherches est, entre autres, que la teneur en cuivre varie selon les espèces. La plus forte teneur en cuivre se trouve chez les herbivores et la plus faible chez les poissons.

Cette valeur peut être considérée comme spécifique pour chaque espèce étant donné que celle-ci varie peu d'un individu à l'autre chez la même espèce.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions

XI. 1,6-Dichlorotetrapyridinocobaltic Chloride[1]

By

W. A. Hynes and L. K. Yanowski

With 10 figures

(Received February 21, 1940)

The green 1,6-dichlorotetrapyridinocobaltic chloride,

$$[Co\ py_4Cl_2]\ Cl \cdot 6\ H_2O,$$

discussed here was prepared according to the method of *A. Werner* and *R. Feenstra*.[2] The scales thus obtained were analyzed by standard micro methods and the following values were obtained:[3]

	C	H	N	Co	Cl
Found ..	40,41	5,53	9,78	10,12	18,72
Calc. ...	40,71	5,47	9,50	10,00	18,04

A saturated aqueous solution of the reagent was used in carrying out the tests. The same sample substances and technique were employed as described in previous communications.[4] For purposes of comparison a drop of the reagent solution was partially evaporated on a slide; tablets formed as shown in Fig. 1.

Bitartrate ion: A solution containing approximately 1% of the anion (11,4 mg of $NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$/ml), when treated with the reagent formed long needles at the edge of the drop. These clumped to furnish bushy

[1] Acknowledgment is made to the Works Progress Administration for the City of New York, for assistance rendered under Project No. 465-97-3-120 in preparing the reagent listed here.

[2] *A. Werner* and *R. Feenstra*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1538 (1906).

[3] We wish to thank Mr. *Jos. Alicino* for the micro analytical determinations.

[4] *W. A. Hynes* and *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **23**, 1 (1937).

structures as in Fig. 2. Owing to distortion by reagent crystals when separated at lower dilutions, it was decided to consider the *L. I.* as represented by the 1% solution. This would amount to approximately 0,2 mg of $HC_4H_4O_6^-$.

Salicylate ion: Free salicylic acid and its sodium salt were both tested. The solution of the free acid contained 2,5 mg/ml of $HC_7H_5O_3$, and that of the salt contained 11,6 mg/ml of $NaC_7H_5O_3$. These were approximately 0,2% and 1%, respectively, in anion concentration. At these concentrations, the crystalline formations were definitely different, but, on diluting, the solution of the sodium salt gave crystals which closely resembled those obtained with the free acid (Figs. 3 and 4). At a dilution of 1 : 10, the hexagonal platelets obtained with the free acid separated in 8 minutes, but were definitely smaller in size. The sodium salt at a dilution of 1 : 50 furnished crystals within 1 to 2 minutes similar to those formed by the free acid.

With solutions of sodium salt containing less than 0,02% of anion, the crystals were too small to be of use in detection of the anion. The *L. I.* was 4 γ of $C_7H_5O_3^-$, regardless of source.

Sulfosalicylate ion: A 1% solution of sulfosalicylic acid, $H_2C_7H_4O_6S$, when treated with the reagent, formed osazone-like bushes as shown in Fig. 5. At a dilution of 1 : 5, these aggregates formed in approximately 15 minutes. *L. I.:* 40 γ of $C_7H_4O_6S^=$.

Azide ion: A solution containing 15,5 mg/ml of NaN_3, approximately 1% of anion, formed clumps of flat blade-like tablets immediately on introduction of the reagent (Fig. 6). At a dilution of approximately 0,1% of anion, these bodies formed in 8 minutes. *L. I.:* 20 γ of N_3^-.

Metavanadate ion: The test substance was a saturated solution of $NaVO_3$ containing approximately 12,3 mg/ml of salt. This corresponded to almost 1% of anion. Fern-like masses formed immediately. A cover slip was found necessary to obtain well-focused aggregates. With ordinary care the formations were not distorted (Fig. 7). At a dilution of 1 : 10, the crystals first appeared in approximately 3 minutes, but became characteristic only after 8 minutes. *L. I.:* 20 γ of VO_3^-.

Orthovanadate ion: A 1% solution of the anion (16 mg of Na_3VO_4/ml), when treated with the reagent, gave an immediate ramose precipitation as shown in Fig. 8. Dilution to 0,03% of anion gave this same formation in 8 minutes. *L. I.:* 7 γ of $VO_4^{\equiv}$.

Chromate ion: The test substance was a solution of 16,7 mg of K_2CrO_4/ml (1% anion). This immediately formed flat, transparent platelets when treated with the reagent (Fig. 9). The crystals formed in 8 minutes when the original test solution was diluted in the ratio 1 : 150. *L. I.:* 1,3 γ of $CrO_4^=$.

Permanganate ion: A solution containing approximately 1% of anion (13,3 mg of $KMnO_4$/ml) reacted immediately to form clumps of fine

needles (Fig. 10). These are best viewed under a cover slip. At a dilution of 1 : 80 the needles are relatively few and appear in approximately 5 minutes. *L. I.*: 2,5 γ of MnO_4^-.

Crystals were obtained with the substances listed below, but the forms are classed as non-characteristic because of their close resemblance to the reagent itself. In some cases this may be due to salting out of the reagent. The crystals obtained with salts of phosphomolybdic and phosphotungstic acids were practically identical and, hence, have been included in the non-characteristic category. Under this heading we find the products formed with boric, citric, malic and succinic acids, and those obtained with alkali metal salts of the following anions: acetate, bicarbonate, bifluoride, biniodate, bisulfate, borotartrate, bromide, chlorate, citrate, cobaltinitrite, dithionate, ferricyanide, metaphosphate, nitrate, nitrite, nitroprusside, perchlorate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyroantimonate, tartrate, thiosulfate and tungstate.

Turbidities of varying densities were obtained with naphthionic, phosphomolybdic, phosphotungstic and silicotungstic acids, dipicrylamine, and with alkali metal salts of the following anions: carbonate, dichromate, ferrocyanide, iodide, metaborate, molybdate, orthoarsenate, orthoarsenite, secondary orthophosphate, oxalate, paratungstate, selenite, silicate, tellurate, tellurite, tetraborate, thiocyanate and xanthate.

No reactions within the specified time limit of 10 minutes were obtained with benzoic, formic, malonic, oxalic, tartaric and uric acids, or with alkali metal salts of the following anions: benzoate, bisulfite, bromate, fluoride, fluosilicate, formate, hypophosphite, iodate, persulfate, pyrophosphate, selenate, succinate, sulfate, and sulfite.

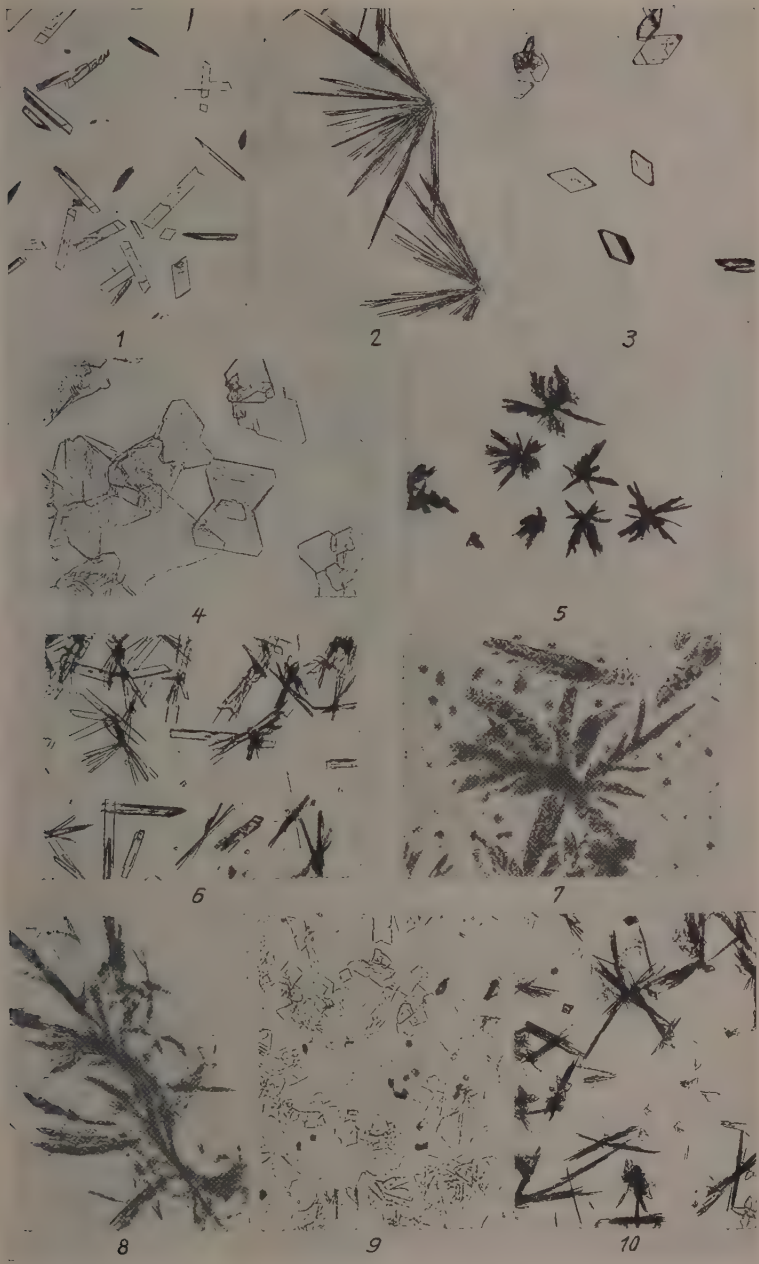
In addition to these reactions, it was also found that sulfanilic acid reacted with the reagent to form a brown solution similar to that obtained on decomposition of the pyridino salt. No crystals were obtained, however, with this substance. Sodium iodide also reacted with the pyridino compound to give an immediate liberation of free iodine.

The reagent, 1,6-dichlorotetrapyridinocobaltic chloride, may be used for any of the substances for which photographs of reaction products are shown here. However, it may be recommended especially for the detection of chromate, orthovanadate, permanganate, salicylate and sulfosalicylate ions.

Fig. 1—10. *Tests with 1,6-Dichlorotetrapyridinocobaltic Chloride.*[1]

1. Reagent alone, 20×; 2. Bitartrate, 100×; 3. Salicylic acid, 100×; 4. Sodium Salicylate, 100×; 5. Sulfosalicylate, 20×; 6. Azide, 100×; 7. Metavanadate, 100×; 8. Orthovanadate, 100×; 9. Chromate, 100×; 10. Permanganate, 100×.

[1] We are deeply grateful to Agfa Ansco Corp., Binghamton, N. Y., for the photographic material used in this study.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Summary

Characteristic crystalline reaction products are obtained when 1,6-dichlorotetrapyridinocobaltic chloride reacts either with the free acid or the sodium salt of the following radicals: azide, bitartrate, chromate, metavanadate, orthovanadate, permanganate, salicylate, and sulfosalicylate anions. Of the reaction products formed, we recommend those with chromate, orthovanadate, permanganate, salicylate, and sulfosalicylate for the detection of these anions.

Zusammenfassung.

Charakteristische kristalline Reaktionsprodukte entstehen bei der Einwirkung von 1,6-Dichlortetrapyridincobaltichlorid auf die folgenden Anionen (freie Säure oder Natriumsalz): Azid, Bitartrat, Chromat, Metavanadat, Orthovanadat, Permanganat, Salicylat und Sulfosalicylat. Von den entstandenen Reaktionsprodukten eignen sich die mit Chromat, Orthovanadat, Permanganat, Salicylat und Sulfosalicylat für den Nachweis der betreffenden Anionen.

Résumé *(W)*.

Des produits de réaction cristallins caractéristiques se forment par l'action du 1,6-dichlortétrapyridinecobaltichlorure sur les anions suivants (acides libres ou sels de sodium): azides, bitartrates, chromates, metavanadates, orthovanadates, permanganates, salicylates, ainsi que l'anion sulfosalicylique. Les produits de réaction des chromates, des orthovanadates, des permanganates, des salicylates et des sulfosalicylates se prêtent à l'identification de ces anions.

From the Department of Chemistry, University of Panama

A Method of Qualitative Determination of Morpholine

By

L. S. Malowan

With 4 figures

(Received, March 6, 1940)

Morpholine C_4H_9NO is a cyclic amine which has acquired some industrial importance within recent years. It is easily prepared from diethanolamine and is a colourless liquid, B. P. 128,3°, miscible in all proportions with water, forming a solution of mild odour. Recently it has been shown that it may be used as an analytical reagent thanks to its basic properties[1] and its reducing power.[2]

It is interesting to study the change of the physical and chemical properties produced by the transformation of diethanolamine to morpholine. The boiling point seems to follow the general law that ring closing lowers the boiling point and the density of the substance.

Piperidine	*D* 21/4	0,8608	B. P. 106°
Pentamethylenediamine.	*D* 15/4	0,8846	B. P. 178.
Piperazine			B. P. 146°
Diethylenetriamine	*D* 20/20	0,956	B. P. 207.
Morpholine	*D* 20/20	1,0016	B. P. 128,3°
Diethanolamine	*D* 20/4	1,0975	B. P. 268,0.

With the ring formation the physiological and chemical properties of the compound often change. Contrary to the odorless diethanolamine the anhydrised morpholine acquires an ammonia like odour which again disappears in derivatives such as phenylmorpholine. It was found that morpholine shows also some specific reactions which distinguish it from the diethanolamine and from other analogous cyclic bases. Morpholine and its salts produce with alkaline mercuric iodide compounds which are distinguished by their great crystallizing power. Alkaline mercuric iodide with ammonia forms a reddish brown precipitate and gives ac-

[1] *L. S. Malowan,* Mikrochem. **26**, 319 (1939).

[2] In Press.

cording to experiments undertaken with cyclic amines such as pyridine, piperidine, nicotine and piperazine only white amorphous precipitates.

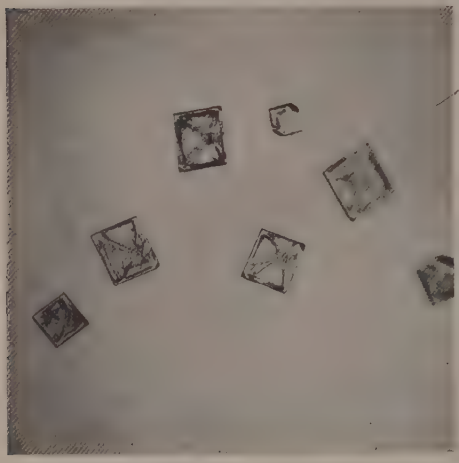


Fig. 1

When an alkaline solution of mercury iodide is added to a dilute aqueous solution of morpholine the latter changes to a deep yellow and fine white crystals start to precipitate.[1] This reaction is easily reproduced on a microslide and may serve for microdetermination of morpholine. Two forms of crystals are often precipitated simultaneously, fine needles and well developed plates (Fig. 1, 2, 3, 4). Morpholine and morpholine hydrochloride produce identical crystals, while phenylmorpholine lacks the ability to give similar compounds.

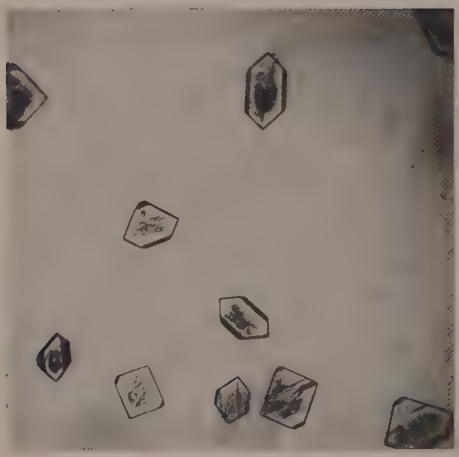


Fig. 2

To verify the composition of the substance formed by reaction between mercury iodide and morpholine, the former was prepared in greater quantities and the following reagent used. Two and a half grams of iodine were added to two three grams of pure metallic mercury. After the liquid has lost its red colour the aqueous layer is decanted into 100 ccm of 10% sodium hydroxide solution. The reagent is mixed thoroughly and allowed to clear by standing for some time. From a separation funnel 20 ccm of the mercury iodide reagent are slowly added to a 10%

[1] I am indebted to the Carbide & Carbon Chem. Corp., New-York City, for giving me some quantity of pure morpholine.

aqueous solution of morpholine. The later becomes turbid and yellowish and soon forms heavy white crystals. After the whole quantity of mercury

Fig. 3

salt has been added the reaction mixture is left over night and then filtered. The crystals are washed quickly with water and dried on the suction filter and then in the vacuum desiccator.

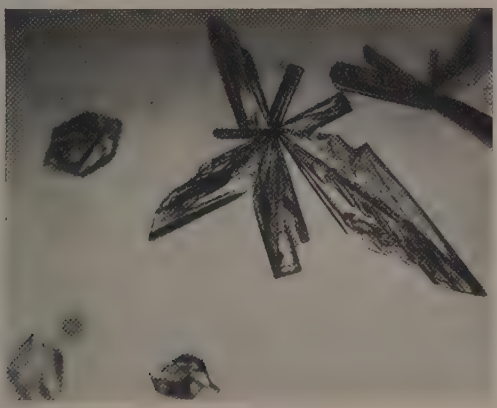


Fig. 4

When completely dry the crystals are quite stable but decomposed slowly in presence of water or alcohol, changing to a yellow and gray

colour. It is insoluble in water and organic solvents. Heating with nitric acid or sulfuric acid or alkali decomposes the compound by separating red mercury iodide.

The fact that the substance dissolves under decomposition makes the analysis a somewhat difficult task. It was done by treating the compound for one hour with ammonia and acidifying with nitric acid. Silver nitrate precipitates the iodine quantitatively. The determination of mercury was done by dissolving the substance in hydrochloric acid and precipitating the cation with hydrogen sulfide.

Results:

Hg	I	N *(Dumas)*
25,9 %	32,9 %	2,86%
25,63%	33,15%	2,78%

According to the results of the analysis the product is a double compound of mercury iodide and morpholine in that way that 1 mol HgI_2 is united with several moles of morpholine. It is interesting that mercury salts seem to behave with morpholine as cadmium salts do.

It is important to note that phenylmorpholine hydrochloride behaves like piperazine, giving no crystals but an amorphous white precipitate. Obvious for the reaction mentioned the imino group has to be free and phenylmorpholine is unable to form those beautiful crystals, which permit the easy micro-detection of 0,002 Gms of morpholine on the microslide.

Summary

When an alkaline solution of mercury iodide is added to a dilute aqueous solution of the organic base morpholine fine white crystals start to precipitate. This reactions permits the micro-detection of morpholine on a microslide.

Zusammenfassung.

Eine wäßrige Lösung der organischen Base Morpholin gibt mit alkalischer Quecksilberjodidlösung (*Neßler*schem Reagens) weiße Kristalle (feine Nadeln oder Platten), die zum mikrochemischen Nachweis des Morpholins dienen können.

Résumé *(W).*

Une solution aqueuse de la base organique morpholine donne avec une solution alcaline d'iodure de mercure (réactif de *Nessler*) des cristaux blancs (fines aiguilles ou paillettes); ce procédé peut servir à l'identification microchimique de la morpholine.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Nachweis von Vitamin C und organischen Säuren mit Kobaltiaken.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 18. März 1940.)

Das in den Carbonatotetramminkobalti-Verbindungen koordinativ nur schwach gebundene Kohlendioxyd läßt sich durch Säuren bei schwachem Erwärmen leicht austreiben und durch andere Acidogruppen ersetzen, wenn man nicht zu verdünnte Säuren gebraucht. Bei Anwendung schwacher Konzentrationen erhält man nur die Diaquotetramminsalze. Man kann dieses Verhalten benützen, um mit Säuren, die nur sehr uncharakteristische Fällungen geben, wie die Oxysäuren, gut kristallisierende, schwerlösliche Niederschläge zu erhalten. Man kann das Carbonatotetramminkobaltiak durch Erwärmen mit Milchsäure, Citronensäure, Glykolsäure, Ameisensäure u. a. in die tief karminrot gefärbten Acidotetramminkobaltiake überführen; diese geben mit Kaliumwismutjodid sehr charakteristische, schwerlösliche Fällungen. Beim Versuch, die Ascorbinsäure in den Tetramminkomplex einzubauen, treten ganz eigentümliche Verhältnisse auf. Bei großem Überschuß von Ascorbinsäure erhält man eine zinnoberrote Lösung. Wählt man das Verhältnis Ascorbinsäure : Kobaltiak wie 2 : 1 oder noch kleiner, so fällt in der Kälte nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen auf 50 bis 60°, ein lila gefärbter, sehr schwerlöslicher Niederschlag aus. Die Reaktion scheint nach den bisherigen Versuchen für Ascorbinsäure spezifisch zu sein, und da die Empfindlichkeit der Reaktion sehr groß ist, kann man dieses Verhalten zur Abscheidung und zum Nachweis des Vitamin C benützen.

Der Reaktionsmechanismus zwischen der Ascorbinsäure und dem Carbonatotetramminkobaltinitrat ist ziemlich kompliziert. Erwärmt man die Lösung der beiden Stoffe, so nimmt sie mit zunehmender Menge des Niederschlages immer stärker alkalische Reaktion an. Wenn man abfiltriert und zum Filtrat nochmals Carbonatotetramminkobaltiak hinzufügt, so fallen weitere Mengen des lila gefärbten Niederschlages aus, und die Fällung der Ascorbinsäure ist erst bei einem großen Überschuß an Kobaltiak vollständig. Wurden zur Reaktion 0,2878 g Ascorbinsäure und 2 bis 2,5 g

Kobaltiak in 50 ccm Wasser verwendet, so wurden 0,6852 g der Verbindung erhalten. Bei einem zweiten Versuch ergaben 0,1090 g Ascorbinsäure 0,2210 g Ascorbinat. Der Niederschlag ist in Ammoniak und verdünnter Essigsäure löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd.

Die quantitative Bestimmung durch Auffangen in $^1/_{10}$ n-Barytlauge und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure ergab einen Gehalt an Kohlendioxyd von 1%. Dieses Kohlendioxyd stammt von einem geringen Gehalt der Substanz an Carbonatotetramminkobaltiat her. Die Bestimmung des Ammoniaks nach *Kjeldahl* ergibt 5,0%, gleichgültig, ob man erst mit Schwefelsäure abraucht oder direkt nach dem Versetzen mit Natronlauge destilliert. Davon entfallen 1,3% auf das Carbonatotetrammin-Ion und 3.7% sind als Ammoniumion vorhanden. Mit verdünnter Sodalösung wird schon in der Kälte Ammoniak freigemacht. Die Substanz verliert im Hochvacuum über Phosphorpentoxyd 14,0% Wasser. Die C-.H-Bestimmung durch Verbrennung ergab 15,81% C und 3,47% H. Abzüglich 0,25% C, der vom Carbonatotetramminanteil herstammt, erhält man 15,56% C, herrührend vom Ascorbinsäurerest. Aus diesen Daten kann man die Bruttoformel

$$(NH_4)_2[(C_6H_5O_6)_2 \cdot 5\ Co(OH)_2 \cdot 2\ H_2O]$$

ableiten, wobei ferner zu berücksichtigen ist, daß ein Teil des Ammoniums durch das Carbonatotetramminkobalti-Ion ersetzt ist, und zwar etwa in dem Verhältnis

$$3\ (NH_4)_2[2\ C_6H_5O_6 \cdot 5\ Co(OH)_2 \cdot 2\ H_2O],\ NH_4[Co(NH_3)_4\ CO_2][2\ C_6H_5O_6 \cdot 5\ Co(OH)_2 \cdot 2\ H_2O].$$

Berechnet für obiges Gemisch:

CO_2 1%, NH_3 4,8%, H_2O 13,7%, CoO 42,4%, C 16,0%, H 3,5%.

Gefunden: CO_2 1%, NH_3 5,0%, H_2O 14,0%, CoO 43,2%, C 15,8%, H 3,5%.

Der etwas zu hohe Wert des Kobaltoxyds ist nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß es beim Glühen zum Teil in Co_3O_4 übergeht. Das Kobaltiak wird zur zweiwertigen Stufe reduziert auf Kosten der Ascorbinsäure, die zwei Wasserstoffatome verliert.

Außer mit Carbonatotetramminkobaltiat reagiert die Ascorbinsäure in ähnlicher Weise mit Carbonatopentammin-, Chloropentammin-, Aquopentammin-, Diaquo- und Aquochlorotetramminkobaltiat, und nach Zusatz von Ammoniak auch mit Kobaltitriammintrinitrat. Am leichtesten reagiert sie mit Oktammin-μ-amino-peroxokobalt(3)-kobalt(4)-salzen, und zwar schon bei 30°. Es reagieren dagegen nicht die Chromiake, Rhodiumchloropentamminchlorid, Nitropentammin-, Dinitrotetrammin- und Luteokobaltiake. Auch die Dehydroascorbinsäure reagiert nicht mit den oben erwähnten Kobaltiaken. Bei einer Konzentration von 10 γ/ccm tritt beim Erwärmen mit Carbonatotetramminnitrat noch eine deutlich sichtbare Trübung ein.

Mit Hilfe dieser Reaktion wurde auf folgende Weise normaler Urin auf Vitamin C untersucht: Der Urin wurde im Kohlendioxydstrom im Vacuum bei 25 bis 30° auf ein Fünftel seines Volumens konzentriert, von den Salzen durch Zentrifugieren befreit und auf neutrale oder ganz schwach alkalische Reaktion gebracht. Nach Hinzufügen von 0,3 g Carbonatotetramminkobaltinitrat und Erwärmen auf 60° entstand rasch ein lila gefärbter Niederschlag. Auch der nicht konzentrierte Urin gibt beim Erwärmen mit dem Reagens eine schwache Trübung. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Mikrobecherchen mit 80%iger Schwefelsäure erhitzt. Das Becherchen wurde mit einem mit Anilin und Essigsäure getränkten Filtrierpapier abgeschlossen. Infolge Bildung von Furfurol aus dem Kobaltniederschlag färbte sich das Reagenspapier karminrot. Nun könnte diese Reaktion auch von der im Urin vorkommenden Glykuronsäure herrühren, da diese die Furfurolreaktion ebenso gibt wie die Ascorbinsäure. Es zeigte sich aber, daß die d-Galakturonsäure mit dem Reagens bei 50 bis 60° keinen Niederschlag bildet, sondern erst nach einigem Kochen einen graubraunen Niederschlag gibt. Es ist jedenfalls anzunehmen, daß der geringe chemische Unterschied zwischen Galakturon- und Glykuronsäure für die Reaktion ohne Belang ist. Urin, der zwei Tage gestanden hatte, gab die Reaktion nicht mehr, da die Ascorbinsäure offenbar oxydiert war. Arabinose und Hexosen kommen als Fehlerquelle nicht in Betracht, da sie mit dem Reagens nicht in Reaktion treten. Cystein und Cystin geben beim Erwärmen mit dem Kobaltiak tiefbraunschwarze Lösungen. Mit Harnsäure tritt erst beim Kochen ein gelbbrauner Niederschlag auf, der natürlich die Furfurolreaktion nicht zeigt.

Zum Nachweis des Vitamin C in den Citronen wurde der ausgepreßte Saft mit basischem Bleiacetat gefällt, aus dem Filtrat das Blei mit Natriumsulfat entfernt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um vorhandene Dehydroascorbinsäure zu reduzieren. Zu der Lösung wurde, ungeachtet eines vorhandenen Niederschlages von Bleisulfid, etwas Zinkoxyd gegeben; hierauf wurde geschüttelt, bis aller Schwefelwasserstoff gebunden war, und filtriert. Das Filtrat wurde mit Diaquotetramminkobaltichlorid behandelt. Der entstandene Niederschlag gab eine deutliche Furfurolreaktion.

Man kann bei der Reaktion das Erwärmen vermeiden und die Probe mehrere Stunden stehen lassen. Es scheiden sich dann die lila gefärbten Flocken der Verbindung langsam aus.

Als Fehlerquellen bei Pflanzenuntersuchungen kommen pentosehaltige Glykoside bei Verwendung von Carbonatotetramminkobaltiak als Reagens in Betracht. Es reagiert nicht mit Saponaria-Saponin oder mit Gummi arabicum, dagegen z. B. mit Aloin. Der schwarzbraune Niederschlag, der nach einiger Zeit auftritt, gibt eine kräftige Furfurolreaktion. In solchen Fällen scheint die Verwendung von Diaquo-,

Chloroaquotetrammin- oder Trinitratotriamminkobaltiat günstiger zu sein. Letzteres geht beim Erwärmen in Triaquotriamminkobaltinitrat über und erst dieses reagiert mit der Ascorbinsäure. Mit Aloin gibt keines von diesen Kobaltiaken einen Niederschlag. Es mag dies daran liegen, daß hier das Verhältnis vom Ammoniak zu den Säureresten insofern günstiger liegt, als bei der Reaktion weniger Ammoniak in Freiheit gesetzt und die Lösung weniger stark alkalisch wird als bei Verwendung von Carbonatotetramminkobaltiak. Der aus Aquochlorotetramminkobaltichlorid- und Ascorbinsäurelösung entstehende Niederschlag hat die entsprechende Zusammensetzung wie der aus Carbonatotetramminsalz erhaltene, indem er an Stelle von diesem etwas Aquochlorosalz aufweist. Er enthält 4,2% Ammoniak und 41,4% Kobaltoxyd, berechnet aus dem durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfat.

Mit anderen organischen Säuren reagiert, wie schon erwähnt, das Carbonatotetramminkobaltinitrat in der Weise, daß bei schwachen Konzentrationen Diaquotetramminkobaltiak entsteht, und man erhält unabhängig von der angewandten Säure mit Kaliumwismutjodid immer die gleichen dunkelbraunroten, schiefen Würfel von Diaquotetramminkobaltiwismutjodid. Die Verbindung fällt zuerst amorph aus, kristallisiert aber rasch beim Reiben mit einem Glasstab. Verwendet man stärker konzentrierte Säuren oder dampft man die Lösungen der nichtflüchtigen Säuren mit dem Carbonatotetramminkobaltiak ein, so erhält man mit Kaliumwismutjodid von Fall zu Fall ganz verschiedene Niederschläge.

Zum Nachweis der Citronensäure erwärmt man das Kobaltiak in wenig Wasser auf 50 bis 60°, bis die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hat, und gibt nun einige Körnchen Kaliumwismutjodid hinzu. Der amorphe orangefarbene Niederschlag wird beim Reiben nach kurzer Zeit kristallinisch, indem sphärische Gebilde von dunkelroten lanzettförmigen Kriställchen entstehen (Vergrößerung 500fach). Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumwismutjodid ist sehr groß. Da aber zur Bildung des Citratokobaltikomplexes eine starke Citronensäurelösung angewandt werden muß, so steigt die Grenze der Nachweisbarkeit auf etwa 50 bis 100 γ.

Mit Milchsäure erhält man ebenfalls ein karminrotes Laktatotetramminkobaltiat, das mit Kaliumwismutjodid einen ziegelroten Niederschlag liefert, der in Form braunroter länglicher, schräg abgeschnittener Prismen kristallisiert.

Dehydroascorbinsäure, erhalten durch Oxydation von Ascorbinsäure mit der äquivalenten Menge Chinon, gibt als Dehydroascorbinatotetramminkobaltiat mit Kaliumwismutjodid eine orangegelbe Fällung, die allmählich körnig kristallisiert.

Äpfelsäure fällt als Malatotetramminkobaltiat mit Kaliumwismutjodid amorph, dann in kleinen sternförmigen Büscheln kristallisierend, aus.

Glykolsäure fällt als Glykolatotetramminkobaltiat mit Kaliumwismutjodid amorph, dann in elliptischen Grundformen kristallisierend, die zu komplizierteren Gebilden zusammentreten können.

Ameisensäure gibt nach der gleichen Methode schön rote, lanzettförmige Kristalle mit abgeschnittenen Enden, und Essigsäure dünne, bichromatfarbene Rauten, später feine S-förmig gekrümmte Gebilde.

Die Citronensäure läßt sich außerdem mit Carbonatopentamminkobaltinitrat als Citratopentamminkobaltidicitrat[1] nachweisen, das in Form von dünnen, schwach rosa gefärbten sechsseitigen Täfelchen ausfällt, wenn man die Lösungen der beiden Ausgangsstoffe aufeinander einwirken läßt. Mit Citronensaft tritt sofort stark positive Reaktion ein.

Die Ameisensäure gibt, außer der oben erwähnten, eine charakteristische Reaktion mit Flavokobaltisalzen, wenn man eine Lösung von Alkaliformiat mit einem Flavosalz 10 Minuten auf einem Objektträger stehen läßt und dann mit einem Glasstab schwach reibt. Es treten gelbe schwerlösliche Kriställchen von rechteckigen Formen auf.

Herrn Prof. Dr. *L. Rosenthaler* spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus für die Hinweise und Ratschläge bei dieser Arbeit, ebenso der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule für die Gewährung ihrer Unterstützung.

Zusammenfassung.

Durch Einführung von organischen Säuren, wie Ameisensäure, Oxysäuren und Dehydroascorbinsäure, an Stelle der CO_2-Gruppe in den Carbonatotetramminkobaltiaken erhält man die entsprechenden Acidotetramminkobaltiake, die mit Kaliumwismutjodid charakteristische Niederschläge geben. Diese organischen Anionen werden durch komplexchemischen Einbau in das Kation, in diesem Fall als positive Ionen, nachgewiesen. Die Ascorbinsäure reduziert als einzige in dieser Gruppe das Kobalt zur zweiwertigen Stufe und gibt einen sehr schwer löslichen Niederschlag, der zu ihrem Nachweis über eine modifizierte Furfurolreaktion dienen kann.

Résumé *(W)*.

Par l'introduction d'acides organiques tels que l'acide formique les oxacides et l'acide dehydroascorbique, à la place du groupe CO_2, dans les carbonatotétrammines du cobalt, on obtient les acidotétrammines du cobalt correspondants; ceux-ci fournissent des précipités caractéristiques avec l'iodure bismuth-potassium. Ces anions organiques sont, dans ce cas, déterminés comme ions positifs, car par structure complexe chimique, ils s'incorporent au cation; l'acide ascorbique, seul de ce groupe, réduit le cobalt à l'état bivalent et donne un précipité très difficilement soluble, qui peut servir à son identification, grâce à la réaction du furfurol modifiée.

[1] *J. C. Duff*, J. chem. Soc. (London) **123**, 560 (1923).

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz. Vorstand: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Kaliumjodid als Urtitersubstanz zur Titerstellung von Natriumthiosulfat.

Von

W. Hurka.

(Eingelangt am 24. April 1940.)

Im Kaliumjodid liegt eine Substanz vor, die sich, unter bestimmten Bedingungen aufbewahrt, lange Zeit nicht verändert. *I. F. Robineau* und *G. Rollin*[1] sowie andere Autoren[2] stellen fest, daß Kaliumjodid, trocken und unter Lichtausschluß aufbewahrt, längere Zeit keine Änderung erleidet. *W. Bartlett*[3] findet im Gegensatz zu den vorerwähnten Autoren, daß sich Kaliumjodid, das er im Dunkeln in Gegenwart von Luft aufbewahrte, nach 20 Jahren dunkelgelb färbte. Allerdings gibt er nicht an, ob diese Aufbewahrung bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geschah oder nicht, während *I. F. Robineau* und *G. Rollin* dies hervorheben. Ich konnte die Ansicht der erstgenannten Autoren[1, 2] bestätigen und fand in völliger Übereinstimmung, daß sich Kaliumjodid, das trocken, kühl und im Dunkeln aufbewahrt wird, durch mehrere Monate praktisch nicht verändert.

Kaliumjodid kristallisiert im regulären System, ist kristallwasserfrei und nicht hygroskopisch. Es stellt im reinen Zustand eine farblose Substanz vom spezifischen Gewicht 3,115 dar, die bei 686° schmilzt und sich hierbei teilweise zersetzt. Ist die Substanz aus irgend einem Grunde feucht geworden, so kann man sie, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, in einfacher Weise trocknen, wenn man diesen Prozeß bei Temperaturen unter 200° durchführt. *O. Pettersson*[4] fand nämlich, daß sich Kaliumjodid bei Temperaturen oberhalb 200° in geringfügigem Ausmaße zu zersetzen beginnt. Ich trocknete Kaliumjodid daher zweck-

[1] *I. F. Robineau* und *G. Rollin*, J. Pharm. Chim. [5] **26**, 488 (1892).

[2] Encyclopädie der techn. Wissenschaften, 2. Aufl., **6**. Bd., S. 291. Berlin-Wien 1930. — Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe 1926, Bd. **1**, S. 833.

[3] *W. Bartlett*, Analyst **5**, 80 (1880).

[4] *O. Pettersson*, Zeitschr. analyt. Chemie **9**, 362 (1870).

mäßig bei einer Temperatur von 140° im elektrischen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Bei einer Einwaage von 13,9839 g und einer Trockendauer von 12 Stunden verminderte sich das Gewicht nur um 0,0015 g. Bei einer weiteren Trockendauer von 4 Stunden betrug die Gewichtsabnahme nur noch 0,0002 g. Es war also Gewichtskonstanz erreicht. Zum Beweis, daß die Substanz nicht hygroskopisch ist, führte ich folgende Versuche aus: Die durch 16 Stunden bei etwa 140° getrocknete Substanz wurde zunächst bei geschlossenem Wägegläschen gewogen. Dann wurde der Deckel abgenommen und neben das Gläschen auf die Waagschale gelegt und nach gewissen Zeitabschnitten das Gewicht der Substanz bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche gibt die Tabelle I wieder.

Tabelle I.

	Substanz + Tara g	Substanz g
Wägeglas geschlossen	26,9659	13,9824
Wägeglas offen		
gewogen nach insgesamt Minuten	10^m 26,9659	13,9824
	50^m 26,9658	13,9823
	70^m 26,9658	13,9823
Stunden	56^h 26,9658	13,9823

Für die Versuche diente ein Präparat der Firma Schering-Kahlbaum: „Kaliumjodid neutral zur Analyse", das laut aufgedruckter Tabelle folgende Verunreinigungen in 10 g untersuchter Substanz enthält:

Tabelle II.

K_2CO_3	0,02%
Cl'	0,01%
Ca	0,003%

Verunreinigungen durch CN', J_2O_5, N_2O_5, SO_4'', Ba, Fe und andere Schwermetalle, sowie von Na sind nicht vorhanden.

Die Verunreinigungen betragen also 0,033%. Durch Umkristallisieren aus Alkohol läßt sich der Reinheitsgrad der Substanz noch erhöhen.

Die Prüfung auf freies Jod erfolgt zweckmäßig nach einer von *Th. v. Fellenberg*[1] zur colorimetrischen Bestimmung von Jod in Trinkwasser angegebenen Methode, die ich hier für meine Zwecke modifiziert zitiere: 0,1 g Kaliumjodid wird in 1 ccm Wasser gelöst und in das Jodbestimmungsröhrchen eingebracht. Nun werden 0,02 ccm Chloroform dazu-

[1] *Th. v. Fellenberg*, Biochem. Z. **139**, 395 (1923).

gegeben, das Röhrchen kräftig durchgeschüttelt und dann kurz zentrifugiert. Das Chloroform darf nicht gefärbt sein. Nachweisgrenze etwa 0,1 γ Jod.

So vorbereitet entspricht das Kaliumjodid den Anforderungen, die wir an eine Urtitersubstanz stellen. Das Prinzip der Titerstellung ist folgendes: Das Kaliumjodid wird durch Brom zu Jodsäure oxydiert und das überschüssige Brom nach *F. Vieböck* und *C. Brecher*[1] durch Hinzufügen von Ameisensäure zerstört. Bereits *A. Sturm*[2] verwendete zur Einstellung einer Thiosulfatlösung eine wäßrige Kaliumjodidlösung, die 13,08 mg Kaliumjodid in 100 ccm Wasser enthält. Die Vorsichtsmaßnahmen, die der Verfasser trifft, um diese Lösung unverändert zu halten, sind allerdings nicht unbedingt nötig, wie später noch gezeigt werden wird. Die Oxydation des Jod-Ions zum Jodat-Ion mittels Chlorwassers ist jedoch nicht empfehlenswert, denn das Chlorwasser muß stets frisch bereitet werden; ein Gehalt von Chlorsauerstoffverbindungen gibt eine Restoxydation und liefert durch rasches Nachbläuen zu hohe Werte.[3]

Es werden folgende Reagenzien benötigt:[4]

1. Natriumacetatlösung: 20 g kristallisiertes Natriumacetat „p. a." in 100 ccm Wasser (5-ccm-Pipette);
2. Natriumacetat-Eisessiglösung: 10 g kristallisiertes Natriumacetat in 100 g Eisessig „p. a." (4-ccm-Pipette);
3. Brom (jodfrei);
4. Ameisensäure (80- bis 100%ig) (Tropfflasche);
5. Kaliumjodid (jodatfrei): 10%ige Lösung in Wasser (2-ccm-Pipette);
6. 2 n-Schwefelsäure (5-ccm-Pipette);
7. Stärkelösung: 0,1 g wasserlösliche Stärke wird in 1 ccm kaltem Wasser gelöst; diese Lösung wird in 9 ccm heißes Wasser eingegossen;
8. Methylrot: Gesättigte Lösung in $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

Das zur Analyse verwendete Wasser soll jodfrei sein.

Methodisches: Um den Titer einer ungefähr $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung zu bestimmen, ging ich wie folgt vor:

499,603 mg Kaliumjodid wurden abgewogen und in einen amtlich geeichten Meßkolben von 500 ccm Inhalt eingebracht. Hierauf wurde der Kolben mit Wasser, das etwa der Eichtemperatur des Gefäßes entsprach, aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung enthielt demnach 0,999 mg Kaliumjodid. Eine derartige Kaliumjodidlösung hat vor festem Kaliumjodid den Vorteil, daß man sie auch im Sonnenlicht aufbewahren kann, bzw. die Lösung nicht im Dunkeln aufbewahren muß. Eine Zersetzung kann wohl die Jodidkonzentration verändern, nicht aber den Gesamt-

[1] *F. Vieböck* und *C. Brecher,* Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).
[2] *A. Sturm,* Biochem. Z. **200**, 273 (1928).
[3] *Th. Leipert,* Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 88 (1938) (Sammelreferat).
[4] *F. Pregl (H. Roth):* Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. S. 139.

jodgehalt, auf den es bei dieser Stellungsmethode ankommt. Gleichzeitig wird die Wägung durch das raschere Pipettieren ersetzt. 4 ccm dieser Lösung werden in einen Erlenmeyerkolben von etwa 150 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glasstöpsel pipettiert; dann werden 5 ccm der wäßrigen Natriumacetatlösung (Lösung 1) hinzugefügt. Hierauf bringt man 3 Tropfen Brom in ein Reagensglas, fügt 4 ccm Natriumacetat-Eisessiglösung (Lösung 2) zu und mischt gründlich durch. Diese Brom-Eisessiglösung wird in den Schliffkolben gegossen und umgeschüttelt, worauf man ungefähr $^1/_2$ Minute wartet. Nun fügt man etwa 5 Tropfen Ameisensäure zur Zerstörung des überschüssigen Broms hinzu. Nach 5 Minuten spritzt man etwas Methylrot, das auf einen Glasfaden aufgebracht worden ist, mit einigen Tropfen Wasser in das Kölbchen. Bleibt die entstehende Rotfärbung bestehen, was unter den genannten Bedingungen meist der Fall sein wird, so fügt man 2 ccm der 10%igen Kaliumjodidlösung und hierauf 5 ccm 2 n-Schwefelsäure zu. Nach Verschließen des Schliffkolbens wird nach 5 Minuten Wartezeit mit der ungefähr $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung in rascher Tropfenfolge bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Jetzt erst werden 6 bis 10 Tropfen der Stärkelösung zugesetzt, worauf man auf schwache Rosafärbung des Methylrots titriert. Sollte beim Einbringen des Methylrots der Indikator zerstört werden, was immer dann der Fall ist, wenn noch freies Brom vorhanden ist, so muß weiterhin Ameisensäure zugegeben werden, bis die Farbe bestehen bleibt.

Die Tabelle III gibt fünf Titerstellungen nach der vorstehend beschriebenen Methode wieder.

Tabelle III.

Verbrauch: ccm ungefähr $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung	Logarithmus der Normalität der Lösung	Normalität der Lösung
1. 7,42		
2. 7,42		
3. 7,42	0,28857—2	0,01943
4. 7,42		
5. 7,42		

Die Tabelle IV gibt die mit Bijodatstellung erhaltene Normalität bzw. den Logarithmus der Normalität der Lösung wieder. Es zeigt sich, daß das von mir beschriebene Verfahren jenen Grad der Übereinstimmung besitzt, der für eine Titerstellung zu fordern ist.

Zum Schlusse sei noch kurz darauf hingewiesen, wie groß der maximale Fehler sein kann, wenn bei Temperaturen pipettiert wird, die $\pm$ 5° von der Eichtemperatur der Gefäße differieren.[1] Dieser beträgt maximal bei + 5° Differenz 1,03‰, bei — 5° maximal 0,76‰; Eichtemperatur

[1] *F. W. Küster-A. Thiel:* Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 41.—45. Aufl. Berlin-Leipzig 1935. S. 89.

Tabelle IV.

Verbrauch: ccm ungefähr $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung	Kaliumbijodateinwaage in mg	Logarithmus der Normalität der Lösung	
1. 8,50	5,337	0,28602—2	Mittelwert des Logarithmus der Normalität der Lösung 0,28848—2
2. 8,28	5,218	0,28759—2	
3.[1] 9,03	5,774	0,29397—2	
4. 6,04	3,822	0,28937—2	
5. 9,12	5,775	0,28968—2	Mittelwert der Normalität der Lösung 0,01943
6. 7,06	4,493	0,29186—2	
7. 6,83	4,304	0,28757—2	
8. 6,21	3,923	0,28865—2	
9. 9,15	5,759	0,28848—2	

der Meßgefäße 20° C. Hierbei kommt der Methode eine teilweise Kompensation dieser Fehlermöglichkeit durch die verschiedene Viskosität der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen zugute.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß Kaliumjodid unter bestimmten Bedingungen als Urtitersubstanz geeignet ist.

2. Es wird ein Verfahren beschrieben, das die Titerstellung am Beispiel einer ungefähr $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung mit Kaliumjodid ermöglicht.

3. An Hand von Tabellen wird die Gleichwertigkeit der Titerstellungsmethoden mittels Kaliumjodids und Kaliumbijodats gezeigt.

4. Es werden die Fehlermöglichkeiten diskutiert, die beim Pipettieren bei Temperaturen auftreten können, die um $\pm$ 5° von denen der geeichten Meßgefäße abweichen.

5. Das Verfahren wird dann mit Vorteil angewendet, wenn in jodhaltigen Lösungen das Jod nach Oxydation in essigsaurem Medium mit Brom zu Jodat in üblicher Weise titrimetrisch bestimmt wird.

Résumé *(W).*

1° Il est démontré que l'iodure de potassium sous certaines conditions peut servir de solution type pour les titrages.

2° On décrit un procédé qui permet l'établissement du titre en prenant pour exemple une solution n/50 de thiosulfate environ, titrée avec l'iodure de potassium.

3° Des tableaux montrent la corrélation des méthodes de titrage au moyen de l'iodure de potassium et du biiodate de potassium.

4° On discute les possibilités d'erreur qui peuvent intervenir lors de l'emploi de pipettes à des températures qui diffèrent de $\pm$ 5° de celles auxquelles les récipients sont gradués.

5° Le procédé sera alors avantageusement employé lorsque, dans des solutions contenant de l'iode, ce dernier aura été déterminé volumétriquement de la manière habituelle après oxydation en iodate par le brome, en milieu acétique.

[1] Diese Bestimmung wurde ausgeschlossen.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Alber, H. K. und *Harand, J.* (keine Ortsangabe): Gravimetric microdetermination of selenium in organic compounds. J. Franklin Inst. **228**, 243 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Babkin, M. P. (keine Ortsangabe): Colorimetric methods for the determination of sulfates. Laboratoriumsprax. **1939**, Nr. 6, 19; durch Chem. Abstr. **33**, 9194 (1939). Die Methode wurde auf die Sulfatbestimmung in Pferdeblut angewendet.

Baudisch, O. und *Holmes, St.* (Saratoga Springs [N. Y.], USA., Staatliches Wissenschaftliches Institut für Balneologie und Geochemie): Neokupferron (α-Nitrosonaphthylhydroxylamin-ammonium), ein neues organisches Reagens in der chemischen Analyse. Z. analyt. Chem. **119**, 241 (1940). Die Methode ist zur Bestimmung von Spuren von Eisen und Kupfer in großen Wassermengen geeignet.

Beck, G. O. (keine Ortsangabe): Microchemical detection of cerium. Pharmac. Acta Helvetiae **13**, 304 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Berg, R. und *Becker, E.* (Chemisches Institut der Albertus-Universität, Königsberg i. Pr.): Über ein neues Metallfällungsreagens: Chinolinchinon-(5,8)-[8-Oxychinolyl-(5)-imid]-(5), genannt „Indo-oxin", mit Indikatoreigenschaften. Z. analyt. Chem. **119**, 81 (1940).

Bertrand, D. (Institut Pasteur, Laboratoire de M. le Professeur *Bertrand*): Sur une methode de dosage de très petites quantités de molybdène applicable aux milieux biologiques. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 1676 (1939).

[1] (Annähernder) Abschluß 15. Juni 1940.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Recueil Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; J. chem. Soc. London; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. ital.; J. Amer. chem. Soc; Ind. Engin. Chem., Analyt. Edit.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Chem. Abstr.

Bodin, M. A. (keine Ortsangabe): New method of determining iron with ferrocyanide solution. Zavodskaya Lab. **8**, 32 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9187 (1939).

Bodnár, J., Szép, Ö. und *Cielsky, V.* (Gerichtlich-chemisches Laboratorium des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Debrecen, Ungarn): Eine einfache und schnelle Methode zur genauen Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 1 (1940).

Boeke, J. und *van Suchtelen, H.* (keine Ortsangabe): Direct chemical rapid analysis with the mercury dropping electrode. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 753 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 957 (1940).

Bouilloux, G. (keine Ortsangabe): Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure. Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 184 (1940).

Breckenridge, J. G., Lewis, R. W. J. und *Quick, L. A.* (keine Ortsangabe): 2,2'-Biquinolyl, a reagent for copper. Canad. J. Res., Sect. B **17**, 258 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9184 (1939).

Charlot, G. (Laboratoire de Chimie Analytique de l'École de Physique et de Chimie Industrielle): Les indicateurs d'oxydo-réduction en analyse qualitative. Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse. Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 144 (1940). Es wird eine Bestimmungsmethode für geringe Mengen Ferricyanid angegeben.

Chrétien, A. und *Hoffer, O.* (Faculté des Sciences de Strassbourg, Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale): Sur la préparation et sur le dosage de quelques sels mineraux; chlorure et nitrate d'hydraziniumséleniate, azoture et isocyanate de potassium. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 1587 (1939). Ein Teil der Untersuchungen sind Halbmikro- und Mikrountersuchungen.

Cox, H. E. (11, Billiter Square, London, E. C. 3): Tests available for the identification of small quantities of the war gases. Analyst **64**, 807 (1939).

Diemair, W. und *Koch, J.* (Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.): Nachweis und Bestimmung von Schwefelverbindungen. Z. analyt. Chem. **119**, 94 (1940). Es wird eine Bestimmungsmethode für „leicht abspaltbaren" Schwefel in Gemüsen usw. beschrieben.

Donzelot, P. und *Mougenot, G.* (Section de Nancy): Sur les dosages colorimétriques. Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 48 (1940).

Dunbar-Poole, A. G. (keine Ortsangabe): A new method for the gravimetric determination of tin in bronzes and brasses. Analyst **64**, 870 (1939).

Duval, Cl. und *Mazars, G.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of halogenions. Acido-alkalosis test. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 579 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8648 (1939).

Edmonds, S. M. und *Birnbaum, N.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of iron with the silver reductor. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 60 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 960 (1940).

Ehrhardt, U. (I. G. Farbenindustrie A. G., Bitterfeld): Anwendung elektrometrischer Methoden in der Mikrochemie. Angew. Chem. **53**, 125 (1940).

Fedorova, O. S. (keine Ortsangabe): Drop analysis. Trans. Inst. chem. Technol. Ivanovo (USSR) **2**, 40 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9181 (1939).

Feigl, F. und *Aufricht, W.* (Gent, Chemisches Laboratorium der Société Belge de Recherches et d'Études): Nachweis von Barium und Sulfat durch Tüpfelreaktionen. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 1127 (1939).

Fischer, H. und *Leopoldi, Grete* (Laboratorium der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt): Zur Bestimmung kleiner Bleimengen mit Dithizon. Z. analyt. Chem. **119**, 161 (1940).

Freudenberg, K. und *Münch, A.* (Chemisches Institut der Universität Heidelberg): Bestimmung kleinster Mengen Schwefelwasserstoffs in Eiweißlösungen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 13 (1940).

Freze, N. A. (keine Ortsangabe): Determination of calcium by the absorption method of titration. J. Chim. appl. **12**, 949 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9186 (1939). Halbmikromethode.

Friend, N. J., *Newton, J.* und *Hall, D. A.* (keine Ortsangabe): Estimation of praseodymium and neodymium in solutions from their absorption spectra. Analyst **65**, 144 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2730 (1940).

Guettel, Ch. L. (Development Laboratories, Central Scientific Co., Chicago, Ill.): A photelometric study of the lead-dithizone system at 610 millimicrons. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 639 (1939).

Hamence, J. H. (keine Ortsangabe): New test for the detection of molybdenum and tungsten. Analyst **65**, 152 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940).

Hilty, W. W. und *Wilson, D. T.* (Eli Lilly and Company, Indianopolis, Ind.): Determination of iodine in the thyroid and its preparations by cerate oxidimetry. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 637 (1939).

Hoffmann, J. I. und *Lundell, G. E. F.* (keine Ortsangabe): Separation and colorimetric determination of rhenium and molybdenum. J. Res. nat. Bur. Standards **23**, 497 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 959 (1940).

Karaoglanov, Z. (Sofia [Bulgarien], Chemisches Institut der Universität): Empfindlichkeit des Nachweises von Blei- und Sulfid-Ion als Bleisulfobromid [$(PbBr_2)S$]. Z. analyt. Chem. **118**, 311 (1940).

Karaoglanov, Z. (ebenda): Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. III. Teil: Untersuchung verschiedener Typen chemischer Reaktionen. Z. analyt. Chem. **119**, 16 (1940).

Kemula, W. und *Michalski, M.* (keine Ortsangabe): Polarographic studies: Quantitative separation of sodium and potassium. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 419 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1044 (1940).

Kolthoff, I. M. und *Amdur, E.* (keine Ortsangabe): Cerimetric determination of small amounts of arsenic after reduction with hypophosphite

reagent. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 177 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2728 (1940).

Kolthoff, I. M. und *Yu-Djai Pan* (keine Ortsangabe): Amperometric (polarometric) titrations. I. The amperometric titration of lead with dichromate or chromate. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3402 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 958 (1940).

Korinfskii, A. A. (keine Ortsangabe): Utilization of capillary properties of filter paper in analysis. Zavodskaja Lab. **8**, 688 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 41 (1940).

Krivoshlykov, N. F. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of columbium and tantalum. Trudy LKKhTI **1939**, Nr. 7, 103; durch Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940).

Kul'berg, L. M. (keine Ortsangabe): Use of iododerivatives of methylene blue in quantitative analysis. Zavodskaja Lab. **8**, 421 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 42 (1940).

Kuroda, Kazuo (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo): Zinc content of the hot springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 88 (1940). Bearbeitung der polarographischen Methode zur Zinkbestimmung.

Kuroda, Kazuo (ebenda): Lead content of the springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 153 (1940).

Kuzyatina, N. S. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of mercury in air by means of dithizone. Zavodskaja Lab. **8**, 174 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 46 (1940).

Lucchi, L. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of copper in aluminium by the polarographic method. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 249 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9187 (1939).

Lur'e Yu, Yu und *Tal, E. M.* (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of cobalt in ores, concentrates and tailings. Zavodskaja Lab. **8**, 383 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 44 (1940).

Mahr, C. (Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe): Beiträge zur colorimetrischen Analyse. Angew. Chem. **53**, 257 (1940).

Marmoy, F. B. (keine Ortsangabe): The determination of molybdenum in plant materials. J. Soc. chem. Ind. **58**, 275 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9196 (1939).

Mörike, E. (Tornesch i. H.): Quantitative Phosphorsäurebestimmung, insbesondere von organischen Stoffen und Lösungen. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 344 (1940). Es werden Phosphorpentoxydmengen bis 20 mg bestimmt.

Nasini, A. G. und *May, P. L.* (keine Ortsangabe): A very sensitive method for determination of traces of oxygen in a gas. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 441 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9191 (1939).

Mehlig, J. P. und *Johnson, K. R.* (keine Ortsangabe): Test for magnesium with p-nitrobenzeneazoresorcinol. Effect of diverse ions. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 30 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 958 (1940).

Nakamura, Tokisada (Syôwadenkokabusikikaisya Omatikôjô Laboratory): Quantitative determination of silicon in fluorides especially

in fluorspar or cryolite. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **43**, 33 (1940).

Nielsen, J. P. (National Canners Association, Western Branch Laboratories San Francisco, Calif.): Determination of magnesium in biological materials. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 649 (1939).

Owens, J. S. (The Dow Chemical Company, Midland, Mich.): Quantitative absorption spectro-photometry. An internal control method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 643 (1939).

Pesez, M. (keine Ortsangabe): New colorimetric microdetermination of nitrates. J. Pharmac. Chim. **30**, 112 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Pierce, W. C., Ramirez, Torres O. und *Marshall, N. W.* (keine Ortsangabe): Qualitative spectrographic analysis in the arc with graphite electrodes. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 41 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 957 (1940).

Pollard, W. B. (keine Ortsangabe): The microtitration of platinum in the presence of other platinum metals. Bull. Instn. Min. Metallurgy **410**, 23 (1939); **411**, 27 (1939); **417**, 9 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Ripan-Tilici, R. (Cluj [Rumänien], Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität): Argentometrische Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator. Z. analyt. Chem. **118**, 305 (1940).

Ritterhoff (keine Ortsangabe): Quick method for the determination of iron and copper in storage butter. Molkerei-Ztg. (Hildesheim) **53**, 1478 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 535 (1940).

Robinson, R. G. (keine Ortsangabe): Simple test for arsenic in lead alloys. Analyst **65**, 159 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2728 (1940).

Rossi, L. und *Troncoso, A.* (keine Ortsangabe): Systematic analysis of the elements using spot reagents and tests. First, second and third groups. Rev. Asoc. bioquím. argent. **4**, 11 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9184 (1939).

Rusanov, A. K. und *Vasil'ev, K. N.* (keine Ortsangabe): Spectral analysis of minerals and solutions. Zavodskaja Lab. **8**, 832 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 50 (1940).

Sannié, C. und *Poremski, V.* (Laboratoire d'Identité Judiciaire, Paris): Dosage de très faible quantités de Ni, Zn, Pb et Hg, par microéléctrolyse et spectrographie. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 1401 (1939). Die bestimmten Mengen liegen zwischen 0,25 und 10 γ; es ergeben sich gute Resultate für Nickel und Zink, weniger gute für Blei und schlechte für Quecksilber.

Sawyer, R. A. (keine Ortsangabe): Qualitative and quantitative spectral analysis by line emission spectra. J. appl. Physics **10**, 741 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 685 (1940).

Schwab, G. M. und *Ghosh, A. N.* (München, Chemisches Laboratorium der Universität, und Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft, „Nik. Kanellopoulos"): Anorganische Chromatographie. V. Mit-

teilung. Anorganische Chromatographie als Hilfsmethode der Mikroanalyse. Angew. Chem. **53**, 39 (1940).

Schumb, W. C., Evans, R. D. und *Hastings, J. L.* (Research Laboratory of Inorganic Chemistry, George Eastman Laboratory of Physics, Massachusetts Institute of Technology): The radioactive determination of protactinium in siliceous terrestrial and meteoritic material. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3451 (1939).

Shemyakin, F. M. und *Volkova, V. A.* (keine Ortsangabe): Reactions of rare earths and allied elements with polyphenols and alkaloids. VII. The colorimetric determination of cerium by means of brucine and the reaction of persulfate with brucine. J. Gen. Chem. (USSR) **9**, 698 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9191 (1939).

Siegert, Chr. (Laboratorium von Professor Dr. *H. Haupt*, Bautzen): Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs nach *Winkler*, aber ohne Verwendung von Kaliumjodid. Angew. Chem. **53**, 235 (1940).

Sloof, A. und *van Duyn, D.* (Rotterdam, Handels- en Researchlaboratorium „Michem"): Een quantitatieve scheiding van chloride, rhodanide en cyanide en een qualitatieve reactie voor het antonen van chloride in kalium-rhodanide. Chem. Weekbl. **37**, 69 (1940).

Spacu, G. und *Dragulescu, C.* (keine Ortsangabe): Potentiometric titration of the antimonic ion with the acid of potassium iodide and sodium thiosulfate. Bull. Sect. sci. Acad. roum. **21**, 85 (1938/39); durch Chem. Abstr. **34**, 2733 (1940).

Stanley Smith, G. (A. J. D. Test House, R. A. F., No. 1, Maintenance Unit, Kidbrooke, S. E. 3): The determination of manganese by means of 8-hydroxyquinoline in presence of magnesium. Analyst **64**, 787 (1939).

Steyn, Douw, G. (keine Ortsangabe): The sensitivity of the picrate paper test (*Guignard* test) for hydrocyanic acid. J. South African Vet. Med. Assoc. **10**, 65 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 50 (1940).

Stepin, V. V. (keine Ortsangabe): Vanadometric microchemical determination of iron. Zavodskaja Lab. **8**, 262 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 52 (1940).

Stepin, V. V. (keine Ortsangabe): Vanadometric determination of molybdenum and phosphorus. Zavodskaja Lab. **8**, 799 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 46 (1940). Die Methode eignet sich für die Bestimmung kleiner Mengen von Molybdän und Phosphor.

Strepkov, S. M. (keine Ortsangabe): Microiodometric determination of nitrogen. Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **21**, 257 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 345 (1940).

Sullivan, J. T. (keine Ortsangabe): Determination of hydrocyanic acid by the picric acid method and KWSZ photometer. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 781 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 344 (1940).

Towsend, F. E. und *Cade*, jr. *Geo. N.* (keine Ortsangabe): Separation of cadmium from zinc by the use of granular aluminium. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 163 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940). Die Abtrennung sehr geringer Mengen Cadmium von einem großen Überschuß von Zink ist möglich.

Ueberbacher, E. und *Droscher, K. Th.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of chromium in the form of trioxalatochromic-acid. Collegium [Darmstadt] **1939**, 433; durch Chem. Abstr. **34**, 44 (1940).

Unverdorben, O. und *Fischer, R.* (keine Ortsangabe): Die Bestimmung von Bor in kleinen Mengen und Spuren. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **13**, 177 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 43 (1940).

Vasil'ev, A. A. und *Vorob'eva, N. P.* (keine Ortsangabe): Rapid method for determining small amounts of copper in metallic antimony of high purity. Zavodskaja Lab. **8**, 269 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 44 (1940).

Vignoli, L. und *Ben Khaled, A.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of tellurium. Toxicological applications. J. Pharmac. Chim. **29**, 145 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8526 (1939).

Wagner, G. (Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien): Eine gasanalytische Methode zur Bestimmung von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methan, Äthan und Acetylen nebeneinander. (Halbmikromethode, Mindestgasmenge 0,1 ccm je Anteil.) Österr. Chemiker-Ztg. **43**, 71 (1940).

Wenger, P. und *Masset, E.* (Genève, Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université): Sur le microdosage du cadmium au moyen de l'acide anthranilique. Helv. chim. Acta **23**, 34 (1940).

Zakhar'-evsku, V. A. (keine Ortsangabe): New qualitative test for aluminium. Zavodskaja Lab. **8**, 33 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9184 (1939). Nach dieser Methode ist es möglich, 1 Teil Aluminium in 500000 Teilen Lösung nachzuweisen.

Zinchenko, V. L. und *Bogdanov, I. I.* (keine Ortsangabe): Determination of fluorine in cryolithe-alumina. Zavodskaja Lab. **8**, 106 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9191 (1939).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

v. Ardenne, M. (Berlin-Lichterfelde-Ost): Ergebnisse einer neuen Elektronenübermikroskop-Anlage. Naturwiss. **28**, 113 (1940). Eine größere Reihe von Aufnahmen.

v. Ardenne, M. (ebenda): Stereo-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Naturwiss. **28**, 248 (1940).

v. Ardenne, M. und *Beischer, D.* (Laboratorium *v. Ardenne*, Berlin-Lichterfelde-Ost und Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem): Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 270 (1940).

v. Ardenne, M. und *Beischer, D.* (ebenda): Untersuchungen von Katalysatoren mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Angew. Chem. **53**, 103 (1940). Eine Reihe von Aufnahmen.

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

Bailey, A. J. und *Brown, R. M.* (University of Minnesota, St. Paul, Minn.): Diameter variation in cellulose fibrils. Ind. Engng. Chem. **32**, 57 (1940).

Briner, E. (Laboratoire de Chimie technique théorique et d'Electrochimie, Université de Genève): Notice sur une oxydation fortement luminescente provoquée par l'ozone. Helv. chim. Acta **23**, 320 (1940).

Geffeken, W. und *Kruis, A.* (München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität): Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 1. Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen $1\,\mu$ und $0{,}2\,\mu$. Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 411 (1940).

Gutzeit, G. (Laboratoire de Minéralogie de l'Université et Laboratoire d'Études minérales [privé]. Genève): Sur l'utilisation de la limite de perceptibilité d'une réaction qualitative pour le dosage approximatif d'un élément. Helv. chim. Acta **23**, 17 (1940).

Hoffmann, K. (Leipzig): Grundzüge der optischen Abbildung durch Elektronen und ihre Anwendungen (Elektronenmikroskopie). Kolloid-Z. **89**, 59 (1940). Mit zahlreichen Abbildungen.

Mahl, H. (Berlin-Reinickendorf, Forschungsinstitut der AEG): Stereoskopische Aufnahmen mit dem elektrostatischen Übermikroskop. Naturwiss. **28**, 264 (1940).

Kofler, L. (Pharmakognostisches Universitäts-Institut Innsbruck): Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen (Auszug). Angew. Chem. **53**, 167 (1940).

Kortüm, G. und *Grambow, J.* (Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Tübingen): Colorimetrie und Spektralphotometrie als analytische Methoden. Angew. Chem. **53**, 183 (1940).

Laitinen, H. A. und *Kolthoff, I. M.* (School of Chemistry of the Institute of Technology, University of Minnesota): A study of diffusion processes by electrolysis with microelectrodes. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3344 (1939).

Raub, E. und *Wittum, M.* (Forschungsinstitut für Edelmetalle. Schwäb. Gmünd): Der Einfluß organischer Verbindungen auf die galvanische Vernickelung. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 71 (1940). Eine Reihe von Mikroaufnahmen illustrieren die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung der organischen Verbindungen und ihre Wirkung auf die Eigenschaften der Nickelbäder und Nickelüberzüge; es wird die Wirkungsweise der glanzerzeugenden Stoffe aufgeklärt.

Ruska, H. (Berlin, I. Medizinische Klinik der Charité, und Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens-Halske A. G.): Die Sichtbarmachung der bakteriophagen Lyse im Übermikroskop. Naturwiss. **28**, 45 (1940).

Servigne, M. (Laboratoire de Recherches Physico-chimiques. Institut National Agronomique): Sur la recherche fine et le micro-dosage des éléments rares par luminescence. Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 121 (1940).

Weibke, F. und *Efinger, I.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart): Der Aufbau der Legierungen des Systems Silber-Antimon. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 53 (1940). Mit einer Reihe von Röntgenaufnahmen.

Zuithoff, A. J. (Groningen, Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry of the University): The exact measurement of the specific heats of solid substances at high temperatures. XII. The specific heats of iron-nickel-alloys of various compositions between 100° C and 1400° C. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 131 (1940). Es werden Mikrophotographien von Legierungen verschiedensten Prozentgehaltes gezeigt.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Alber, H. K. und *Harand, J.* (keine Ortsangabe): Gravimetric microdetermination of selenium in organic compounds. J. Franklin Inst. **228**, 243 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Alekseev, R. J. (keine Ortsangabe): Determination of Pyridine in ammonia by means of bromine cyanide and benzidine. Zavodskaja Lab. 8, 807 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 56 (1940).

Almquist, H. J. und *Klose, A. A.* (Division of Poultry Husbandry, University of California, College of Agriculture, Berkeley): 128. Determination of the anti-haemorrhagic vitamin. Biochemic. J. **33**, 1055 (1939).

Angeletti, A. (keine Ortsangabe): The semimicrodetermination of sulfur in organic material. Ann. Chim. applicata **29**, 356 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 690 (1940).

Berg, R. und *Becker, E.* (Chemisches Institut der Albertus-Universität, Königsberg i. Pr.): Ein neuer Nachweis von Hydroxylamin durch Bildung von Chinolin-chinon-(5,8)-[8-oxychinolyl-(5)-imid]-(5), genannt „Indo-oxin". Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 172 (1940).

Berthelot, A., Amoureux, Germaine und *Deberque, Suzanne* (keine Ortsangabe): Detection of traces of 3-indole-acetic acid in the presence of tryptophan. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **131**, 981 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8651 (1939).

Borsook, H. und *Dubnoff, J. W.* (William G. Kerckhoff Laboratories of the Biological Sciences, California, Institute of Technology, Pasadena): Methods for the determination of submicroquantities of total nitrogen, ammonia, amino nitrogen, amides, peptides, adenylic acid, and nitrates. J. biol. Chemistry **131**, 163 (1939).

Büchi, J. (keine Ortsangabe): Method of determination of formaldehyde in presence of hexamethylenetetramine. Pharmac. Acta Helvetiae **13**, 132 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9550 (1939).

Callegari, L. (keine Ortsangabe): Thiochrome method for the determination of vitamin B_1. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **14**, 487 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, V, VI und VII.

Cardoso, Humberto Teixeira (keine Ortsangabe): Technique for micro and semimicro elementary organic analysis for carbon and hydrogen, using the apparatus of *Natelson, Brodie* and *Conner*. Mem. Inst. Oswaldo Cruz **34**, 441 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2733 (1940).

Castiglioni, A. (Catania, Institut für Warenkunde der Kgl. Universität): Bestimmung von Formaldehyd neben Acetaldehyd. Z. analyt. Chem. **119**, 287 (1940).

Castiglioni, A. (keine Ortsangabe): Determination of 8-hydroquinoline in the presence of thiosalicylic acid. Ann. Chim. applicata **29**, 315 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 56 (1940). Die Methode ist für kleine Mengen verwendbar.

Chrétien, A. und *Hoffer, O.* (Faculté des Sciences de Strasbourg. Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale): Sur la préparation et sur le dosage de quelques sels mineraux; chlorure et nitrate d'hydrazinium-séléniate, azoture et isocyanate de potassium. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 1587 (1939). Ein Teil der Untersuchungen sind Halbmikrountersuchungen bzw. Mikrountersuchungen.

Christensen, B. E. und *Facer, J. F.* (Chemical Laboratory of Oregon State College): A simple wet combustion method for the determination of carbon, oxygen equivalence and empirical formula by iodic acid oxidation. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3001 (1939).

Clark, E. P. (keine Ortsangabe): Report on microchemical methods: alkoxyl determination. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 622 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9197 (1939).

Cruz, F. (keine Ortsangabe): Semimicrodetermination of nitrogen by method of *Dumas*. Rev. Centro Estud. Farmac. Bioquim. **29**, 137 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2733 (1940).

Davidson, D. (keine Ortsangabe): Qualitative test for oxygen in organic compounds. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 40 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 961 (1940).

Demann, W. und *Adelsberger, A.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of carbon disulfide. Glückauf **75**, 556 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 345 (1940).

Dirscherl, W. (Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.): Eine einfache Farbreaktion zum Nachweis des im Stutenharn vorkommenden Equols. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 57 (1940).

Efros, S. M. (keine Ortsangabe): A new color test for ketones. Trudy LKKhTI **1939**, Nr. 7, 123; Khim. Referat. Zhur. 2. Nr. 5, 65 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Emmerie, A. (Utrecht, The Laboratory of Hygiene of the University): Colorimetric determination of tocopherol (Vitamin E). IV. The quantitative determination of tocopherol in oils after saponification. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 246 (1940).

Emmert, E. M. (keine Ortsangabe): Determination of ammonia and amide nitrogen in connection with the chlorate method for nitrogen in plant tissues. Plant Physiol. **14**, 341 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8528 (1939).

Fischer, H. und *v. Dobenneck, Henning Frh.* (Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München): Über die Pentdyopent-Reaktion. II. Mitteilung. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 125 (1940).

Friedemann, Th. E. und *Sutliff, Wh. D.* (keine Ortsangabe): Appearence of fermentable polysaccharides in the blood and a simple method for its detection. Science [New York] **90**, 335 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9410 (1939).

Friedgood, H. B. und *Whidden, H. L.* (keine Ortsangabe): Determination of crystalline androsterone with the *Evelyne* photoelectric colorimeter. Endocrinology **25**, 919 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1046 (1940).

Gautier, H. A. (keine Ortsangabe): Color reaction for β-naphtol, identification and determination of very small quantities. J. Pharmac. Chim. **30**, 70 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2735 (1940).

Gel'man, N. E. (keine Ortsangabe): Microdetermination of sulfur in organic compounds. Zavodskaja Lab. 8, 673 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 52 (1940).

Ghosh, Baidyanath und *Guha, B. C.* (Department of Applied Chemistry, University College of Science, Calcutta): Concentration of ascorbigen from cabbage. J. Indian chem. Soc. **16**, 505 (1939). Es werden im Laufe der Aufarbeitung verschiedene Trennungsmethoden versucht.

Giroud, A., Géro, E., Rabinowicz, M. und *Hartmann, E.* (keine Ortsangabe): Ascorbic acid determinations on tissues by the dichlorophenol-indophenol and methyleneblue methods. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1021 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Glycart, C. K. (keine Ortsangabe): Report on microchemical tests for alcaloids. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 706 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 222 (1940).

Goodhart, R. S. und *Sinclair, H. M.* (Department of Biochemistry, Oxford): 134. The estimation of cocarboxylase (vitamine B_1 diphosphate ester) in blood. Biochemic. J. **33**, 1099 (1939).

Gurin, S. und *Hood, Dorothea B.* (Department of Physiological Chemistry, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): The identification and estimation of hexoses in polysaccharides and glycoproteins by the carbazol method. J. biol. Chemistry **131**, 211 (1939).

Hansen, P. A. und *Nielsen, V.* (Biotechnical-Chemical Laboratory, Copenhagen, Denmark): Colorimetric determination of ammonia with thymol-hypobromite reagent. J. biol. Chemistry **131**, 309 (1939).

Hess, T. M., Owens, J. S. und *Reinhardt, L. G.* (The Dow Chemical Company, Midland, Mich.): Analysis of organic material for traces of metallic impurities. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 646 (1939).

Hirshberg, Y. und *Bergmann, E.* (keine Ortsangabe): Estimation of anthracene in phenanthrene. Chem. and Ind. **1939**, 823; durch Chem. Abstr. **33**, 8527 (1939).

Higgins, J. C., Morris, T. G. und *Pollard, A. G.* (keine Ortsangabe): Determination of small quantities of chloropicrin especially in fumigated

soils. J. Soc. chem. Ind. **58**, 872 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9200 (1939).

Huffmann, E. W. D. (keine Ortsangabe): Determination of sulfur in organic compounds. New microchemical method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 53 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 962 (1940).

Ionescu-Matiu, A., Popescu, C. und *Popescu, Ana* (keine Ortsangabe): Colorimetric microdetermination of some phenols. J. Pharmac. Chim. **30**, 49 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Iosikova, V. M. (keine Ortsangabe): Determination of ascorbic acid in different substances (according to the method of *Devyatiu* and *Iosikova*). Laboratoriumsprax. (USSR) **14**, 13 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1045 (1940).

Jung, F. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Über den Vitamin-C-Gehalt von Trockenmilch. Klin. Wschr. **19**, 153 (1940). Eine Besprechung der Methoden.

Junowicz-Kocholaty, R. und *Hogness, T. R.* (George Hubert Jones Chemical Laboratory of the University of Chicago, Chicago): The spectroscopic determination of cytochrome C and its distribution in some mammalian tissues. A correction. J. biol. Chemistry **131**, 187 (1939).

Kakinuma, S. (keine Ortsangabe): Studies on the microdetermination of glucose, free and conjugated glucuronic acid in the presence of glucose in aqueous solutions. J. pharmac. Soc. Japan **59**, 635 (1939) (bzw. S. 244 im englischen Text); durch Chem. Abstr. **34**, 347 (1940).

Kamlet, J. (keine Ortsangabe): New and more specific albumin reagent. Chemist-Analyst **28**, 62 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 463 (1940).

Koschara, W. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen): Urothion, ein gelber, schwefelreicher Farbstoff aus Menschenharn. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 78 (1940).

Koshkin, N. V. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of mercury in organic compounds with potassium iodide. Zavodskaja Lab. **8**, 677 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 55 (1940).

Krivoshlykov, N. F. und *Platonov, M. S.* (keine Ortsangabe): The color reactions of polyphenols with salts of columbium and tantalum. J. Gen. Chem. (USSR) **9**, 539 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9200 (1939).

Laine, Taino (keine Ortsangabe): The application of micromethods in the analysis of zein. Suomen Kemistilehti **12 B**, 23 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 690 (1940).

Langhans (keine Ortsangabe): Mercury iodocyanide as acid indicator for organic compounds, particularly for ring nitro compounds. Nitrocellulose **10**, 163, 184, 207 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 958 (1940). Die geringsten Spuren einer Säure scheiden Quecksilberjodid ab.

Langstroth, G. O., Talbot, N. B. und *Fineman, A.* (George Eastman Laboratory of Physics, Massachusetts Institute of Technology, and Biological Laboratories, Harvard University, Cambridge, and Department of Pediatrics, Harvard Medical School, Boston): Spectrochemical assay of androsterone and dehydroandosterone in simple solutions. J. biol. Chemistry **130**, 585 (1939).

Lisle, E. B. (92, Durham Road, Blackhill Co. Durham): A semimicro-analytical method for the determination of methoxyl groups in organic compounds. Analyst **64**, 876 (1939). Note.

Martin, R. J. und *Rongiovanni, A. M.* (keine Ortsangabe): Microscopic identification of sugars. Mendel Bull. **12**, 46 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Matukawa, Danzi (keine Ortsangabe): Determination of formaldehyde with dimedon. The fate of formaldehyde in the process of toxoid preparation. Saikingaku Zasshi No. 520; Kitasato Arch. exp. Medicine **16**, Abstracts **2**; durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Matukawa, Danzi (keine Ortsangabe): Microdetermination of amino nitrogen by the manometer method. Saikingaku Zasshi No. 520; Kitasato Arch. exp. Medicine **16**, Abstracts **3**; durch Chem. Abstr. **34**, 2731 (1940).

Noyons, E. C. und *Polano, M. K.* (Laboratorium des R. K. Binnen-Ziekenhuis in Eindhoven): Untersuchungen über die Fehlerquellen bei photometrischen Cholesterinbestimmungen. Biochem. Z. **303**, 415 (1940).

Osima, Kokiti und *Itaya, Siniti* (keine Ortsangabe): A simple colorimetric method for the estimation of vitamin A. J. agric. chem. Soc. Japan **15**, 553 (1939) und J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. **15**, 101 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 124 (1940).

Peltzer, J. (Köln): Nachweis und Bestimmung geringer Zuckergehalte durch Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure. Chemiker-Ztg. **64**, 122 (1940).

Pope, C. G. und *Stevens, M. F.* (Wellcome Physiological Research Laboratories Langley Court, Beckenham, Kent): 130. The determination of amino-nitrogen using a copper method. Biochemic. J. **33**, 1070 (1939).

Power, F. W. (S. J. Forham University, New York, N. Y.): Accuracy and precision of microanalytical determination of carbon and hydrogen. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 660 (1939).

Ritsert, K. (Forschungslaboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt): Vereinfachte Bestimmung des Aneurins im Harn nach der Thiochrommethode. Klin. Wschr. **19**, 446 (1940).

Ruemele, Th. (Bukarest): Zur Kenntnis der Tryptophanmethodik. (Über eine einfache, verbesserte Tryptophanbestimmung.) Z. Unters. Lebensmittel **79**, 453 (1940).

Sah, P. P. T. (Peking [China], Chemistry Department, The Catholic University): p-Nitrobenzazide and p-Nitrophenylisocyanate as reagents for the identification of amines. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 231 (1940).

Sah, P. P. T. und *Wen-Hou, Yin* (ebenda): o-Nitrobenzazide as a reagent for the identification of phenols. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 238 (1940).

Sakamoto, Syusaku (keine Ortsangabe): Organo microanalysis. IX. Volumetric analysis of sulfur. J. pharmac. Soc. Japan **59**, 631 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 961 (1940).

Sakamoto, Syasaku (keine Ortsangabe): Organo-microanalysis. VIII. Determination of carbon and hydrogen. J. pharmac. Soc. Japan **59**, 623 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 961 (1940).

Schrader, G. A. (Auburn, Ala): An improved method for the iodometric determination of pyruvic acid. J. Lab. clin. Med. **25**, 520 (1940).

Shupe, I. S. (keine Ortsangabe): Report on microchemical methods for (the identification of) synthetics. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 709 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 222 (1940).

Sleigh, S. W. (keine Ortsangabe): Estimation of methane. Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **159**, 384 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8527 (1939).

Slooƒ, A. (Delft, Laboratoire de Chimie Inorganique de l'École Technique Supérieure. Laboratoire de Chimie Analytique de l'École Technique Supérieure): La determination du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques par hydrogénation. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 259 (1940).

Stern, A., Beach, E. F. und *Macy, I. G.* (Research Laboratory of Children's Fund of Michigan, Detroit): Polarographic microdetermination of cysteine in protein hydrolysates. J. biol. Chemistry **130**, 733 (1939).

Sullivan, M. X., Hess, W. C. und *Smith, E. R.* (Chemo-Medical Research Institute, Georgetown University, and National Bureau of Standards, United States Department of Commerce, Washington): A comparison of colorimetric and polarographic methods in relation to the cystine content of insuline. J. biol. Chemistry **130**, 741 (1939).

Sutherland, G. L., Daroga, R. P. und *Pollard, A. G.* (keine Ortsangabe): Colorimetric silicomolybdic-acid method for determining small quantities of nicotine. J. Soc. chem. Ind. **58**, 284 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 854 (1940).

Täufel, K. (nach Versuchen mit *H. Heinisch* und *W. Weimann*; Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe): Zur Frage der Verbreitung von Squalen in pflanzlichen Fetten. Biochem. Z. **303**, 324 (1940).

Theilacker, W. und *Schmid, W.* (Chemisches Institut der Universität, Tübingen): Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Hydrierung. Angew. Chem. **53**, 255 (1940). Halbmikromethode.

Tóth, G. (Chemisches Institut der Universität Pécs, Ungarn): Über den präparativen Nachweis von Chitin in Mollusken. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 224 (1940).

Trifanova, K. B. (keine Ortsangabe): Nephelometric method for determining nicotine. Zavodskaja Lab. **8**, 731 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 56 (1940).

Unterzaucher, J. (Organisch-analytisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen): Die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs. Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).

Villela, G. G. und *Leal, A. M.* (keine Ortsangabe): Color reactions of vitamin B_1 (thiamine, aneurin). Science [New York] **90**, 179 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8664 (1939).

Werch, S. C. (Trinity, Dublin; Chicago, Ill.): A microdiffusion method for the estimation of acetone. J. Lab. clin. Med. **25**, 414 (1940).

Wright, G. F. (keine Ortsangabe): Microchemical technique. III. Semimicropreparation and purification of organic substances. Canad. J. Res., Sect. B **17**, 303 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2 (1940).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ahlström, L., Schlenk, F. und *v. Euler, H.* (Stockholm, Biochemisches Institut der Universität): Insulin und Vitamin B_1. Naturwiss. **28**, 188 (1940).

Almquist, H. J. und *Klose, A. A.* (Division of Poultry Husbandry, University of California, College of Agriculture, Berkeley): 128. Determination of the antihaemorrhagic vitamin. Biochemic. J. **33**, 1055 (1939).

Armstrong, W. D. und *Brackett, F. S.* (keine Ortsangabe): Spectroscopic analysis of biological fluids for heavy metals. J. ind. Hyg. Toxicol. **21**, 448 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1044 (1940).

Awe, W. (Pharmazeutisches Institut der Universität): Insulin und Vitamin B_1. Naturwiss. **28**, 91 (1940).

Axelrod, A. E. und *Elvejhem, C. A.* (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison): The determination of coenzyme I in animal tissues. J. biol. Chemistry **131**, 77 (1939).

Bachmann, C. (Department of Obstetrics and Gynecology, School of Medicine University of Pennsylvania, Philadelphia): Photometric determinations of estrogens. I. A modified *Kober* reaction for determining the total estrogens in a mixture of estrogenic steroids. J. biol. Chemistry **131**, 555 (1939).

Balls, A. K. und *Lineweaver, H.* (Food Research Division, Bureau of Agricultural Chemistry and Engineering, United States Department of Agriculture Washington): Isolation and properties of crystalline papain. J. biol. Chemistry **130**, 669 (1939). Mikrophotographien.

Bandier, E. (Biochemical Laboratory, Medicinalco, Ltd., Copenhagen, S.): 137. Quantitative estimation of nicotinic acid in biological material. Biochemic. J. **33**, 1130 (1939).

Benigni, R. (keine Ortsangabe): Method of colorimetric determinations in fluids from organisms and in other biological material. Biochim. Terap. speriment. **26**, 397 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2877 (1940).

Bertrand, D. (Institut Pasteur, Laboratoire de M. le Prof. *G. Bertrand*): Sur une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène, applicable aux milieux biologiques. Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 1676 (1939).

Bodnár, J., Szép, Ö. und *Cielsky, V.* (Gerichtl.-chem. Laboratorium des medizin.-chemischen Institutes der Universität Debrecen, Ungarn): Eine einfache und schnelle Methode zur genauen Bestimmung von sehr kleinen Arsenmengen in biologischen Substanzen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 1 (1940).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Chem. Abstr.; siehe auch unter V und sinngemäß I, III, VI, VII.

Brand, E. und *Kassell, Beatrice* (Department of Biochemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): The photometric determination of tryptophane, tyrosine, diiodtyrosine and thyroxine. J. biol. Chemistry **131**, 489 (1939).

Chaikelis, A. S. (New York, N. Y.): A rapid method for the determination of water in biological material. J. Lab. clin. Med. **24**, 1284 (1939).

Dam, H., Glavind, J. und *Karrer, P.* (Kopenhagen, Biochemisches Institut der Universität, und Zürich, Chemisches Institut der Universität): Die biologische Aktivität der natürlichen K-Vitamine und einiger verwandter Verbindungen. Helv. chim. Acta **23**, 224 (1940).

Davis, G. (keine Ortsangabe): A rapid, simple and reproducible method for the determination of bacterial sugar fermentation. Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. II **101**, 97 (1939): durch Chem. Abstr. **34**, 788 (1940).

Dirr, K. und *Bader, E.* (II. Medizin. Univ.-Klinik, München): Aminosäurenabbau und Serumeiweißkörper. IV. l(—)- und d(—)-Histidin. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 135 (1940).

Duval, Cl. und *Mazars, G.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of halogen ions. Acido-alkalosis test. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 579 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 8648 (1940).

Emmerie, A. (Utrecht, The Laboratory of hygiene of the University): Colorimetric determination of tocopherol (vitamin E). IV. The quantitative determination of tocopherol in oils after saponification. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 246 (1940).

v. Euler, B. und *v. Euler, H.* (Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Vitamin E in Sarkomen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 141 (1940).

v. Euler, H. und *Högberg, B.* (ebenda): Vitamin B_1, Insulin und Phosphatstoffwechsel. Naturwiss. **28**, 29 (1940).

Fieser, L. F. und *Fry, E. M.* (Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass.): Water-soluble antihemorrhagic esters. J. Amer. chem. Soc. **62**, 228 (1940).

Freudenberg, K. und *Münch, A.* (Chem. Institut der Universität Heidelberg): Bestimmung kleinster Mengen Schwefelwasserstoffs in Eiweißlösungen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 13 (1940).

Friedgood, H. B. und *Whidden, H. L.* (keine Ortsangabe): The assay of crystalline and urinary androgens. With special reference to their measurement by a colorimetric method. New England J. Med. **220**, 736 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9401 (1939).

Ghosh, Baidyanath (Department of Applied Chemistry, University College of Science, Calcutta): Vitamin C and toxins. Part IV. The effect of tetanus toxin on vitamin C metabolism. J. Indian chem. Soc. **16**, 657 (1939).

Glaubiger, A. und *Falk, K. G.* (New York, N. Y.): The determination of p_H-values of biological fluids. J. Lab. clin. Med. **25**, 369 (1940).

Gomori, G. (keine Ortsangabe): Microchemical demonstration of phosphatase in tissue sections. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **42**, 23 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Hagedorn, A., Johannessohn, F., Rabald, E. und *Voß, H. E.* (Wissenschaftliches Laboratorium der C. F. Boehringer & Soehne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof): Über Glykoside der Östronreihe. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 23 (1940). Einige Kristallbilder.

Heite, H. J. (Pharmakologisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster i. Westfalen): Zur Wirkung von Mineralwässern auf die Sparteinvergiftung der weißen Maus. Klin. Wschr. **19**, 271 (1940).

Herken, H. und *Erxleben, H.* (Organisch-chemisches Institut der Rijks-Universität Utrecht): Über den Nachweis von d-Peptidasen mit Hilfe von d-Aminosäureoxydase. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 251 (1940).

Hilty, W. W. und *Wilson, D. T.* (Eli Lilly and Company, Indianopolis, Ind.): Determination of iodine in thyroid and its preparations by cerate oxidimetry. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 637 (1939).

Holtz, P. (unter Mitwirkung von *Hedwig Walter*) (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Rostock): Über die gebundene Ascorbinsäure tierischer Gewebe. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 187 (1940). Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Erfassung der gebundenen Ascorbinsäure.

Karrer, P., Jaeger, W. und *Keller, H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Tocopherol-Bestimmung in tierischen Organen. Helv. chim. Acta **23**, 464 (1940).

Kemula, W. und *Michalski, M.* (keine Ortsangabe): Polarographic studies. Quantitative separation of sodium and potassium. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 419 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1044 (1940).

Langstroth, G. O., Talbot, N. B. und *Fineman, A.* (George Eastman Laboratories of Physics, Massachusetts Institute of Technology, and Biological Laboratories, Harvard University, Cambridge, and Department of Pediatrics, Harvard Medical School, Boston): Spectrochemical assay of androsterone and dehydroandrosterone in simple solutions. J. biol. Chemistry **130**, 585 (1939).

Leiner, M. (Berlin, Physiologisch-chemisches Institut der Universität): Das Ferment Kohlensäureanhydrase im Tierkörper. Naturwiss. **28**, 316 (1940).

Levine, H. und *Bodansky, Meyer* (keine Ortsangabe): Determination of paraldehyde in biological fluids. J. biol. Chemistry **133**, 193 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2877 (1940).

Lunde, G. und *Kringstad, H.* (Stavanger, Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie): Über Faktoren des Vitamin-B-Komplexes. Naturwiss. **28**, 157 (1940).

Martinson, E. E. und *Fetisenko, I. V.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of urea in blood and in other fluids. Laboratoriumsprax. **1939**, Nr. 5, 19; durch Chem. Abstr. **33**, 8653 (1939).

Massart, L. und *Vandriessche, L.* (Gent [Belgien], Laboratorium für tierärztliche Physiologie): Aktivierung und Hemmung der Phosphatasen. Naturwiss. **28**, 143 (1940).

Medes, Grace und *Staves, Elizabeth* (Philadelphia, Pa.): Photelometric determination of inorganic sulfate in biological fluids. J. Lab. clin. Med. **25**, 624 (1940). Die Methode kann auch auf die Bestimmung von Sulfat in Geweben angewendet werden.

Osima, Kokiti und *Itaya, Siniti* (keine Ortsangabe): A simple colorimetric method for the estimation of vitamin H. J. agric. chem. Soc. Japan **15**, 553 (1939) und J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. **15**, 101 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 124 (1940).

Paleĭ, T. Ya (keine Ortsangabe): Determination of vitamin B_1 with *Phycomyces blakesleeanus*. Laboratoriumsprax. **14**, 4 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2890 (1940).

Papayanopulos, G. (Athen: Medizinische Klinik der Ernst Moritz Arndt-Universität, Greifswald): Zur Methodik der Blutdiastase-Bestimmung. Klin. Wschr. **19**, 530 (1940).

Pfankuch, E. und *Kausche, G. A.* (Berlin-Dahlem, Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, und Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Isolierung und übermikroskopische Abbildung des Bakteriophagen. Naturwiss. **28**, 46 (1940).

Polonovski, M. (keine Ortsangabe): The determination of α-aminoacids and polypeptides in biological solutions. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 311 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8649 (1939).

Reimers, F. (Laboratorium der Pharmacopöe-Kommission, Kopenhagen): Über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse. Z. analyt. Chem. **118**, 399 (1940).

Reith, J. F. und *van Dijk, C. P.* (Utrecht, Rijks Institut voor de Volksgezondheid): De microbepaling van kwik in biologisch materiaal bij chronische vergiftigingen. Chem. Weekbl. **37**, 186 (1940).

Röhlinger, H. (Frankfurt a. M.): Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Haut nach physikalisch-therapeutischen Maßnahmen (Veraschungsmethode nach *Liesegang*). Kolloid-Z. **89**, 165 (1940).

Ruska, H. (Berlin, I. Med. Klinik der Charité, und Berlin-Siemensstadt, Laborat. für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.): Die Sichtbarmachung der bakteriophagen Lyse im Übermikroskop. Naturwiss. **28**, 45 (1940).

Schlenk, F. und *Vowles, R. B.* (keine Ortsangabe): The determination of cozymase by fermentation in the apozymase system. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **13**, No. 19, 1 (1940).

Schlenk, F., Vowles, R. B. und *v. Euler, H.* (keine Ortsangabe): Zur Kenntnis des Aneurin-Monophosphates. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **13**, No. 20, 51 (1940).

Schrader, G. A. (Auburn, Ala.): An improved method for the iodometric determination of pyruvic acid. J. Lab. clin. Med. **25**, 520 (1940).

Sendroy, jr., J. (Department of Experimental Medicine, Loyola University, School of Medicine and Mercy Hospital, Chicago): Photoelectric microdetermination of chloride in biological fluids and of iodate and iodine in protein-free solutions. J. biol. Chemistry **130**, 605 (1939). Die Methode kann für „Ultra-Mikroanalysen" (bis zu 10 γ Jod) verwendet werden.

Snell, E. E., Eakin, R. E. und *Williams, R. J.* (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Texas): A quantitative test for biotin and observations regarding its occurence and properties. J. Amer. chem. Soc. **62**, 175 (1940).

Snell, E. E. und *Williams, R. J.* (Department of Chemistry, University of Texas, Austin, Texas): Biotin as a growth factor for the butyl alcohol producing anaerobes. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3594 (1939). Communication to the Editor.

Stotz, E. (Biochemical Laboratory of the McLean Hospital, Waverley, Massachusetts, and Department of Biological Chemistry, Harvard Medical School, Boston): The estimation and distribution of cytochrome oxidase and cytochrome C in rat tissues. J. biol. Chemistry **131**, 555 (1939).

Sullivan, M. X., Hess, W. C. und *Smith, E. R.* (Chemo-Medical Research Institute, Georgetown University and National Bureau of Standards, United States Department of Commerce, Washington): A comparison of colorimetric and polarographic methods in relation to the cystine content of insuline. J. biol. Chemistry **130**, 741 (1939).

Villela, G. G. und *Leal, A. M.* (keine Ortsangabe): Color reactions of vitamin B_1 (thiamine, aneurin). Science [New York] **90**, 179 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 8664 (1939).

Wachholder, K. und *Okrent, A.* (Physiologisches Institut der Universität Rostock): Untersuchungen zur Frage des Vorhandenseins gebundener Ascorbinsäure. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 254 (1940).

Weidel, W. (Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem): Fortschrittsbericht aus der biologischen Chemie. Vitamin K. Naturwiss. **28**, 137 (1940).

Williams, R. J., Eakin, R. E. und *Snell, E. E.* (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Texas): The relationship of inositol, thiamine, biotin, pantothenic acid and vitamin B_6 to growth of yeast. J. Amer. chem. Soc. **62**, 1204 (1940).

Wunderly, Ch. (Meilen, Laboratorium für biochemische Mikromethoden): Steuerung eines enzymatischen Abbaues durch einen anderen. Helv. chim. Acta **23**, 414 (1940).

Zeller, E. A., Stern, R. und *Wenk, M.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel): Über die Diamin-Diaminoxydase-Reaktion. Helv. chim. Acta **23**, 3 (1940).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Armentano, L. (Medizinische Klinik der Kgl. ung. Franz Joseph-Universität in Szeged, Ungarn): Vitamin-C-Nachweis im Harn. Klin. Wschr. **19**, 399 (1940).

Babkin, M. P. (keine Ortsangabe): Colorimetric method for the determination of sulfates. Laboratoriumsprax. **1939**, Nr. 6, 194; durch Chem. Abstr. **33**, 9194 (1939). Die Methode wird auf die Sulfat-Bestimmung im Pferdeblut angewendet.

Barnes, R. H. und *Wick, A. N.* (Scripp's Metabolic Clinic, La Jolla, California): A method for the determination of blood acetone bodies. J. biol. Chemistry **131**, 413 (1939). Acetessigsäure und γ-Oxybuttersäure werden mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu Aceton oxydiert.

Behrmann, Vivian G. und *Fay, Marion* (keine Ortsangabe): A glass electrode vessel for the determination of blood p_H. Science [New York] **90**, 187 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8665 (1939). Die Anordnung ist für sehr geringe Blutmengen geeignet.

Blauch, Mary B., Blauch, Mary und *Koch, F. C.* (Department of Biochemistry of the University of Chicago, Chicago): A new method for the determination of uric acid in blood, with uricase. J. biol. Chemistry **130**, 443 (1939).

Braier, B. und *Chouela, A.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of blood cholesterol. Rev. Soc. argent. biol. **15**, 45 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8652 (1939).

Cassen, B. (Detroit, Mich.): A method for rapid determination of magnesium in body fluids and some preliminary results on clinical material. J. Lab. clin. Med. **25**, 411 (1940).

Chinn, H. und *Farmer, Ch. J.* (keine Ortsangabe): Determination of ascorbic acid in feces. Its excretion in health and disease. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **41**, 561 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8652 (1939).

Claudatus, I. (Institut für medizinische und biologische Chemie, Jassy, Rumänien): Apparat zur Bestimmung des Oxydations-Reduktions-Potentials und der Wasserstoffionenkonzentration „in vivo" nur durch einen einzigen Stich. Biochem. Z. **304**, 49 (1940).

Del Regno, F. (keine Ortsangabe): Determination of nicotinic acid in the urine. Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **14**, 398 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9344 (1939).

Deyanov, V. Ya. (keine Ortsangabe): A volumetric method for microanalysis of sulfates in urine. Laboratoriumsprax. **1939**, Nr. 6, 21; durch Chem. Abstr. **33**, 9344 (1939).

Dukes, C. E. (keine Ortsangabe): Examination of small quantities of urine. Lancet **236**, 24 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8649 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wiener klin. Wschr.; Wiener med. Wschr.; Klin. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Abstr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Eberhard, H. M. und *Silverman, W. S.* (keine Ortsangabe): Determination of cholinesterase and its potential significance. Rev. Gastroenter. Méx. **6**, 239 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Felix, K. (Frankfurt a. M.) und *di Marco, Ignazio* (Rom): Die *Millon*sche Reaktion des Harns und ihre Beeinflussung durch die Zufuhr von Tyrosin. Kolloid-Z. **89**, 293 (1940).

Fortune, Wm. B. (to Eli Lilly and Co.): Blood sugar test. U. S. **2**, 171, 961, Sept. 5; durch Chem. Abstr. **34**, 127 (1940).

Friedemann, Th. E. und *Sutliff, Wh. D.* (keine Ortsangabe): Appearence of fermentable polysaccharide in blood and a simple method for its detection. Science [New York] **90**, 335 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9410 (1939).

Ginsburg, E. und *Benotti, N.* (Joseph H. Pratt Diagnostic Hospital of the New England Medical Center, and Department of Medicine, Tufts College Medical School, Boston): The determination of thiocyanate in serum after the administration of its salts. J. biol. Chemistry **131**, 503 (1939). Die Methode ist nur bei einem Gehalt von 7,5 mg-Prozent genau, doch ist der Fehler in der Nähe dieses Wertes zu vernachlässigen.

Giroud, A., Géro, E., Rabinowicz, M. und *Hartmann, E.* (keine Ortsangabe): Ascorbic acid determinations on tissues by the dichlorophenol-indophenol and methylene blue methods. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1021 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Goldberger, Esther W. (Staten Island, N. Y.): A comparative study of the erythrocyte sedimentation test with the *Hellige-Vollmer-(Langer)*-microsedimeter and the modified *Westergreen* method. J. Lab. clin. Med. **25**, 657 (1940).

Gomori, G. (keine Ortsangabe): Microchemical demonstration of phosphatase in tissue sections. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **42**, 23 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Gohr, H. (Medizinische Klinik der Universität Köln): Titrimetrische Bestimmung von Galaktose und Lävulose im Harn. Klin. Wschr. **19**, 374 (1940).

Goodhart, R. S. und *Sinclair, H. M.* (Department of Biochemistry, Oxford): 134. The estimation of cocarboxylase (vitamin B_1 diphosphate ester) in blood. Biochemic. J. **33**, 1099 (1939).

Hall, F. G. (Department of Zoology, Duke University, Durham, North Carolina): A spectroscopic method for the determination of oxygen saturation in whole blood. J. biol. Chemistry **130**, 573 (1939).

Harispe, J. V. (keine Ortsangabe): A colorimetric micromethod permitting the control of urinary arsenic during the course of massive novarsenical treatment. Union pharmac. **1939**, 122; durch Chem. Abstr. **33**, 9346 (1939).

Harispe, J. V. (keine Ortsangabe): A colorimetric semimicro determination permitting the control of arsenuria in the neo-arsphenamine treatment in massive doses. J. Pharmac. Chim. **30**, 58 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2879 (1940).

Havemann, R. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Die Bestimmung von Hämoglobin mit dem lichtelektrischen Kolorimeter. Klin. Wschr. **19**, 503 (1940).

Herrmann, W. (Essen): Die Kolloidreaktionen in der Liquordiagnostik. Kolloid-Z. **89**, 297 (1940).

Hoagland, Chas. L. und *Fischer, D. J.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of serum proteins by gasometric carbon analysis. Proc. Soc. exp. Biol. Med. **40**, 581 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8651 (1939).

Holmes, H. N. und *Campbell, Kathryn* (Oberlin, Ohio): The determination of vitamin C in urine. J. Lab. clin. Med. **24**, 1293 (1939).

Humperdinck, K. (keine Ortsangabe): Relative advantages of the colorimetric determination of hemoglobin as reduced hemoglobin or as hematin-HCl, based upon numerous blood investigations by industrial physicians. Dtsch. Arch. klin. Med. **183**, 379 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9344 (1939).

Huzita, Hirosi (keine Ortsangabe): Microdetermination of blood phosphatase. J. Biochemistry **30**, 69 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9348 (1939).

Jendrassik, L. und *Polgár, A.* (Pathochemisches Laboratorium der Medizinischen Klinik der Universität Pécs, Ungarn): Vereinfachte Ausführung der jodometrischen Titration bei der Blutzuckerbestimmung nach dem Ferricyanidverfahren. Biochem. Z. **304**, 271 (1940).

Junowicz-Kocholaty, R. und *Hogness, T. R.* (George Herbert Jones Chemical Laboratory of the University of Chicago, Chicago): The spectroscopic determination of cytochrome C and its distribution in some mammalian tissues. A correction. J. biol. Chemistry **131**, 187 (1939).

Kahane, E. und *Missbach, C.* (keine Ortsangabe): Fate of dust in the organism. VIII. Approximate determination of traces of carbon in the tissues. J. Pharmac. Chim. **29**, 101 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8648 (1939).

Kallós, J. (keine Ortsangabe): Hypertonia and uric acid content of blood. Orvosi Hetilap **83**, 540 (1939).

Kerpel-Fronius, E. und *Martyn, R.* (Universitäts-Kinderklinik in Budapest): Zur Pathogenese der Kalknekrose der Nieren im Salzmangelzustand. Klin. Wschr. **19**, 440 (1940). Vergrößerungen.

Kingsley, G. R. (Division of Biochemistry, Laboratories Philadelphia, General Hospital, Philadelphia): The determination of serum total protein, albumin and globulin by the biuret reaction. J. biol. Chemistry **131**, 197 (1939).

Komatu, Humio (keine Ortsangabe): Pyrotannic acid method for the determination of carbon monoxide in blood. J. orient. Med. (Mandsch.) **30**, 775 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 126 (1940).

Kröger, Annelene (Psychiatrische und Nervenklinik der Hansischen Universität Hamburg): Die Salzsäure-Collargol-Reaktion als Hilfsmittel zur Diagnostik bluthaltigen Liquors. Klin. Wschr. **19**, 468 (1940).

Kurihara, Zenya (keine Ortsangabe): Method for the microdetermination of histidine. J. Biochemistry **30**, 205 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1046 (1940).

Larsson, P. A. und *Sveinsson, S. L.* (keine Ortsangabe): Determination of galactose in blood. Skand. Arch. Physiol. **83**, 58 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1046 (1940).

Lataste, C. (keine Ortsangabe): Application of the *Proteus* test to the determination in the urine of nicotinic acid and its derivatives. Bull. Soc. Path. exot. **32**, 784 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 462 (1940).

Lembke, A. und *Ruska, H.* (unter Mitwirkung von cand. rer. nat. *J. Cristophersen*) (Bakteriologisches Institut der Preußischen Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel; Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt, und I. Medizinische Klinik der Charité, Berlin): Vergleichende mikroskopische und übermikroskopische Beobachtungen an den Erregern der Tuberkulose. Klin. Wschr. **19**, 217 (1940). Eine Reihe von Abbildungen.

Lesure (keine Ortsangabe): Technique of tryptamine determination. Union pharmac. **1939**, 122; durch Chem. Abstr. **33**, 9347 (1939).

Leva, E. und *Guest, G. M.* (Children's Hospital Research Foundation and Department of Pediatrics, University of Cincinnati, Cincinnati): A method for the determination of total base (sum of sodium, potassium, calcium and magnesium) in blood. J. biol. Chemistry **130**, 777 (1939).

Llacer, A. J. (keine Ortsangabe): Microdetermination of mercury in liquids and organic tissue. I. Determination in urine. An. Asoc. quím. argent. **27**, 49 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8665 (1939).

Looney, J. M. und *Walsh, Anna J.* (Memorial Foundation for Neuro-Endocrine Research and Laboratories of the Worcester State Hospital, Worcester): The determination of globuline and albumine in blood serum by the photoelectric colorimeter. J. biol. Chemistry **130**, 635 (1939).

Matukawa, Danzi (keine Ortsangabe): Determination of formaldehyde with dimedon. The fate of formaldehyde in the process of toxoid preparation. Saikingaku Zasshi No. 520; Kitasato Arch. exp. Medicine **16**, Abstracts 2; durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Matukawa, Danzi (keine Ortsangabe): Microdetermination of amino nitrogen by the manometer method. Saikingaku Zasshi No. 520; Kitasato Arch. exp. Medicine **16**, Abstracts 3; durch Chem. Abstr. **34**, 2731 (1940).

Michel, H. O. und *Harris, J. S.* (Durham, N. C.): The blood pigments. The properties and quantitative determination with special reference to spectrophotometric methods. J. Lab. clin. Med. **25**, 445 (1940).

Nagayama, Takeyoshi, Tomoi, Toshio und *Sagara, Tamotsu* (Biochemisches Institut der Medizinischen Hochschule von Tokyo-Jikeikai): Über die quantitative Bestimmung von Vitamin C im Harn. Biochem. Z. **303**, 354 (1940).

Noyons, E. C. und *Polano, M. K.* (Laboratorium des R. K. Binnen-Ziekenhuis in Eindhoven): Untersuchungen über die Fehlerquellen bei photometrischen Cholesterin-Bestimmungen. Biochem. Z. **303**, 415 (1940).

Nylin, G., v. Euler, H. und *Högberg, B.* (Medizinische Klinik des Serafimerlazarettes, II. Medizinische Abteilung des Krankenhauses Sabbatsberg und Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Einfluß von Aneurin und Insulin auf den Brenztraubensäuregehalt des Blutes. Klin. Wschr. **19**, 433 (1940).

Oster, G. H. (with the Technical Assistance of *Emily J. Kemp*) (Department of Physiology, School of Medicine, University of Maryland, Baltimore): Electrodialysis of tissue chloride I. The method and controls. J. biol. Chemistry **131**, 13 (1939).

Papayanopulos, G. (Medizinische Klinik der Ernst Moritz Arndt-Universität Greifswald): Schilddrüsenhormon und Blutdiastase. Klin. Wschr. **19**, 396 (1940).

Porjé, I. G. (keine Ortsangabe): A method for the determination of nicotinic acid (pyridine derivatives) in urine. Nordisk Med. **2**, 1108 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 463 (1940).

Pett, L. B. (Alberta, Canada): Vitamin A deficiency: its prevalence and importance as shown by a new test. J. Lab. clin. Med. **25**, 149 (1939).

Ritsert, K. (Forschungslaboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt): Vereinfachte Bestimmung des Aneurins nach der Thiochrommethode. Klin. Wschr. **19**, 446 (1940).

Sack, G. (Medizinische Universitätsklinik Freiburg i. Br.): Die Ammoniakbestimmung in dem Harne beider Harnleiter zur Prüfung einseitiger Störungen der Nierenfunktion. Klin. Wschr. **19**, 497 (1940).

Sadovsky, A., Weber, D. und *Wertheimer, E.* (Jerusalem, Palästina): The concentration of vitamin C in the blood during and after pregnancy. J. Lab. clin. Med. **25**, 120 (1939).

Sanchez, J. A. (keine Ortsangabe): Analytical functional study of nucleic acids. J. Pharmac. Chim. **29**, 529 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 346 (1940).

Sartori, E. (keine Ortsangabe): Semimicromethod for the determination of water in blood, serums, plasma and cells. Arch. Ist. biochim. ital. **11**, 3 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9343 (1939).

Schindel, L. (Jerusalem, Palästina): A contribution to the question of the determination of nicotinic acid in urine. J. Lab. clin. Med. **25**, 515 (1940).

Schlenk, F., Lindberg, B. und *Tingstam, S.* (keine Ortsangabe): Bestimmung von Cocarboxylase in Blut. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **13**, No. 21, 1 (1940).

Scholten, C. (keine Ortsangabe): Detection of carbon monoxide in blood. (A new colorimetric method.) Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **30**, 292 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8656 (1939).

Schramm, R. (Medizinische Universitätsklinik Erlangen): Erfahrungen mit Zink-Protamin-Insulin und Depotinsulin Bayer. Klin. Wschr. **19**, 470 (1940).

Schwenk, W. (keine Ortsangabe): Blood iodine content of childhood. Mschr. Kinderheilk. **79**, 349 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1073 (1940).

Scudi, J. V. und *Robinson, H. J.* (Rahway, N. Y.): The determination of acetyl-sulfapyridine. J. Lab. clin. Med. **25**, 404 (1940).

Smirnov, A. A. (keine Ortsangabe): The determination of the p_H of small quantities of liquid and circulating blood with the use of a glass electrode. J. Physiol. USSR **26**, 305 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 124 (1940).

Steinitz, K. (Istanbul, Turkey): The determination of urea in blood and urine by *Conway* units. J. Lab. clin. Med. **25**, 288 (1939).

Székessy, W. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Budapest): Über die Anwendungsmöglichkeit der Blutzuckerbestimmungsmethode nach *Fujita* und *Iwatake* in kleinsten Substanzmengen. Biochem. Z. **303**, 364 (1940).

Várady, J. und *Szántó, G.* (Budapest; I. Abteilung für innere Krankheiten des Städtischen St. Rochus-Krankenhauses): Untersuchungen über den Nitritgehalt des Speichels, des Magensaftes und des Harnes. Klin. Wschr. **19**, 200 (1940). Die Arbeit behandelt eine Abänderung der *Ilosvay-Griess*chen α-Naphthylaminsulfonsäuremethode.

Wagner, K.-H. (Veterinär-physiologisches Institut der Universität Leipzig): Die experimentelle Avitaminose A beim Menschen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **264**, 153 (1940).

Willstaedt, H. und *Torben, K.* (keine Ortsangabe): Chemical determination of vitamin A in serum. Z. Vitaminforsch. **9**, 212 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8655 (1939).

Yositake, Masato (keine Ortsangabe): Biochemical studies on carbohydrates. 52. Estimation of free amino sugar in normal and diabetic urines. J. Biochemistry **30**, 199 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1046 (1940).

Zepalova, O. N. (keine Ortsangabe): Quantitative determination of bismuth in urine. Laboratoriumsprax. **1939**, Nr. 6, 24; durch Chem. Abstr. **33**, 8654 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Allport, N. L. und *Wilson, E. W.* (keine Ortsangabe): Rapid colorimetric assay of *belladonna* and *stramonium*, including their preparations. Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **12**, 399 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 850 (1940).

Berman, A. L. und *Ivy, A. C.* (Chicago, Ill.): The toxicity of various iodine solutions. J. Lab. clin. Med. **25**, 113 (1939).

Breitwieser, K. und *Schenk, G.* (Pharmakognostisches Institut der Technischen Hochschule, Braunschweig): Beiträge zur Anatomie der *Rhizoma Caricis* und ähnlicher Cyperaceen-Rhizome. (Zugleich eine

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.; Chem. Abstr.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Kritik des Schrifttums über *Rhizoma Caricis*.) Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 126 (1940).

Büchi, J. (keine Ortsangabe): Method of determination of formaldehyde in presence of hexamethylene-tetramine. Pharmac. Acta Helvetiae **13**, 132 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9550 (1939).

Cauer, H. (Hygienisches Institut der Reichshauptstadt, Berlin): Öl und ölartige Bestandteile in der Luft. Angew. Chem. **53**, 171 (1940).

Cox, H. E. (11, Billiter Square, London, E. C. 3): Tests available for the identification of small quantities of the war gases. Analyst **64**, 807 (1939).

Eichler, O. und *Scholtze, H.-G.* (Institut für Pharmakologie und experimentelle Therapie der Universität Breslau): Untersuchungen über die Wirkung von Giftlattich *(Lactuca virosa)* und seiner Inhaltsstoffe. Klin. Wschr. **19**, 517 (1940).

Glycart, C. K. (keine Ortsangabe): Report on microchemical tests for alcaloids. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 706 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 222 (1940).

Gurvits, S. S. (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of cadmium in air. Zavodskaja Lab. **8**, 424 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 43 (1940).

Gutschmidt, J. (Chemisches Laboratorium, Staats-Krankenhaus, Berlin): Chemisch-physiologische Untersuchungen über den Abbau des Dormovits. Klin. Wschr. **19**, 296 (1940).

Jaretzky, R. und *Janecke, H.* (Pharmakognostisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig): Eine neue biologische Methode zur Wertbestimmung der Insektizida. III. Biologische und chemische Prüfung von Zubereitungen aus *Semen Staphisagriae*. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 156 (1940).

Juul, A. (keine Ortsangabe): Use of the *Straub-Herrmann* mouse-tail reaction for the quantitative forensic estimation of morphine. Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **62**, 69 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9196 (1939).

Künkele, F. (München): Die unabsichtliche (chronische) Arsenvergiftung und ihr chemischer Nachweis. I. Chemiker-Ztg. **64**, 37 (1940).

Künkele, F. (ebenda): Die unabsichtliche (chronische) Arsenvergiftung und ihr chemischer Nachweis. II. Chemiker-Ztg. **64**, 39 (1940).

Kuzyatina, N. S. (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of mercury in air by means of dithizone. Zavodskaja Lab. **8**, 174 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 46 (1940).

MacDonald, S. A. und *Reynolds, J. G.* (keine Ortsangabe): Estimation of small quantities of arsanilic acid in tryparsamide. Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **12**, 534 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 852 (1940).

Mohler, H. und *Sorge, J.* (Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich): Chemische Kampfstoffe. XIV. Bestimmung von Kampfstoffen auf spektrophotometrischem Wege. Helv. chim. Acta **23**, 104 (1940).

Prikhnya, V. M. (keine Ortsangabe): Determination of lead in air by dithizone. Zavodskaja Lab. **8**, 283 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 45 (1940).

Quitmann, E. (Hygienisches Institut der Reichshauptstadt Berlin): Über die Bestimmung von Luftbeimengungen und die Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie. Angew. Chem. **53**, 80 (1940).

Ruf, H. W. und *Fluck, Wm. Z.* (keine Ortsangabe): Occurence of atmospheric lead resulting from the use of coloured blackboard-crayons. Amer. J. publ. Health Nation's Health **29**, 1149 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9680 (1939).

Shupe, I. S. (keine Ortsangabe): Report on microchemical methods for (the identification of) synthetics. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 709 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 222 (1940).

Siegel, J. und *Burke, W. J.* (keine Ortsangabe): Modified method for determination of benzene in air. Ind. Bull (N. Y.) **18**, 17 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2734 (1940).

Starkenstein, E. (Amsterdam): Schwermetalle und Blutbildung. Chem. Weekbl. **37**, 106 (1940).

Sutherland, G. L., Daroga, R. P. und *Pollard, A. G.* (keine Ortsangabe): Colorimetric silicomolybdic acid method for determining small quantities of nicotine. J. Soc. chem. Ind. **58**, 284 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 854 (1940).

Vignoli, L. und *Ben Khaled, A.* (keine Ortsangabe): Microdetermination of tellurium. Toxicological applications. J. Pharmac. Chim. **29**, 145 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8526 (1939).

Werch, S. C. (Trinity, Dublin; Chicago, Ill.): A microdiffusion method for the estimation of acetone. J. Lab. clin. Med. **25**, 414 (1940).

Zaitsev, B. A. (keine Ortsangabe): Automatic detection and estimation of dangerous concentrations of ammonia and sulfur dioxide in air. Zavodskaja Lab. **8**, 679 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 49 (1940).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Choudhury, S. C. und *Basu, U. P.* (keine Ortsangabe): Copper content of foods. Indian J. med. Res. **26**, 929 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9459 (1939).

Cox, G. A. und *Wiley, W. J.* (keine Ortsangabe): The colorimetric estimation of biacetyl and acetoin in dairy products. Commonwealth Australia, Council sci. ind. Res., J. **12**, 227 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 181 (1940).

Diemair, W. und *Koch, J.* (Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.): Nachweis und Bestimmung von Schwefelverbindun-

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

gen. Z. analyt. Chem. **119**, 94 (1940). Es wird eine Bestimmungsmethode für die Bestimmung von „leicht abspaltbarem" Schwefel in Gemüsen usw. beschrieben.

Diemair, W., Riffart, H. und *Mollenkopf, K.* (ebenda): Die stufenphotometrische Bestimmung von Milchsäure und Glycerin im Wein. Z. analyt. Chem. **119**, 189 (1940). Bestimmung beider Substanzen nebeneinander, zum Teil in Halbmikromengen.

Dodd, F. R. (Laboratory, 59 Victoria Street, Liverpool 1): Starch from unripe tomatoes. Analyst **64**, 877 (1939). Ein Mikrobild.

Emmert, E. M. (keine Ortsangabe): Determination of ammonia and amide nitrogen in connection with the chlorate method for nitrogen in plant tissues. Plant Physiol. **14**, 341 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8528 (1939).

Ghosh, Baidyanath und *Guha, B. C.* (Department of Applied Chemistry, University College of Science, Calcutta): Concentration of ascorbigen from cabbage. J. Indian chem. Soc. **16**, 505 (1939). Es werden im Laufe der Aufarbeitung verschiedene Trennungsmethoden versucht.

Gatti, C. und *Knallinsky, A.* (übersetzt von *A. Chirife*) (I. Med. Klinik der Charité, Berlin; Medizinische Klinik der Universität Asunción [Paraguay]): Über die *Tillmanns*che Reaktion auf Vitamin C in Pflanzenextrakten. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **263**, 37 (1940).

György, P. (Babies and Childrens Hospital, Department of Pediatrics, School of Medicine, Western Reserve University, Cleveland): The curative factor (vitamin H) for egg white injury, with particular reference to its presence in different foodstuffs and in yeast. J. biol. Chemistry **131**, 733 (1939).

Hand, D. B. und *Sharp, P. F.* (keine Ortsangabe): The riboflavin content of cow milk. J. Dairy Sci. **22**, 779 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 182 (1940).

Higgins, J. C., Morris, T. G. und *Pollard, A. G.* (keine Ortsangabe): Determination of small quantities of chloropicrin especially in fumigated soils. J. Soc. chem. Ind. **58**, 272 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9200 (1939).

Hodson, A. Z. und *Norris, L. C.* (Department of Poultry Husbandry, Cornell University, Ithaca): A fluorometric method for determining the riboflavin content of foodstuffs. J. biol. Chemistry **131**, 621 (1939).

Holtz, P. und *Reichel, Chr.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Rostock): Über die gebundene Ascorbinsäure in Pflanzen. Klin. Wschr. **19**, 461 (1940).

Iosikava, V. M. (keine Ortsangabe): Determination of ascorbic acid in different substances (according to the method of *Devyatin* and *Iosikava*). Laboratoriumsprax. **14**, 13 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 1045 (1940).

Jung, F. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Über

den Vitamin-C-Gehalt von Trockenmilch. Klin. Wschr. **19**, 153 (1940). Eine Besprechung der Bestimmungsmethoden.

Kruszyński, J. (keine Ortsangabe): Mikrochemische Untersuchung an veraschtem *Paramaecium caudatum*. Verteilung von Calcium und Eisen in den Zellen. Arch. Protistenkunde **92**, 1 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9456 (1939).

Lanke-Swenander, Lisa (keine Ortsangabe): A critical examination of the chemical methods for determining ascorbic acid, and a method for the titration of ascorbic acid in strongly colored berries and fruits. Kgl. Fysiograf. Sällskap, Lund, Förh. 8, 225 (1938/39); durch Chem. Abstr. **34**, 2879 (1940).

Lohmann, K. und *Cheng, C. T.* (Berlin, Physiologisch-chemisches Institut): Über den Einfluß von Magnesium- und Mangansalzen auf das Wachstum von *Phycomyces*. Naturwiss. **28**, 172 (1940).

Marmoy, F. B. (keine Ortsangabe): The determination of molybdenum in plant materials. J. Soc. chem. Ind. **58**, 275 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9196 (1939).

Mörike, E. (Tornesch i. H.): Quantitative Phosphorsäurebestimmung, insbesondere von organischen Stoffen und Lösungen. Z. Unters. Lebensmittel **79**, 344 (1940). Es werden Phosphorpentoxyd-Mengen bis 20 mg bestimmt.

Neuwohner, W. (keine Ortsangabe): The estimation of potatoe meal in wheat meal. Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **3**, 1 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 531 (1940).

Noack, K., Pirson, A. und *Stegmann, G.* (Berlin-Dahlem, Pflanzenphysiologisches Institut der Universität Berlin): Der Bedarf an Spurenelementen bei *Chlorella*. Naturwiss. **28**, 172 (1940).

Olsen, C. (Laboratoire Carlsberg, Copenhague): Absorption of calcium and formation of oxalic acid in higher green plants. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **23**, 101 (1939).

Pal, Jatindra Chandra und *Guha, B. C.* (Indian Institute for Medical Research Calcutta and University College of Science, Calcutta): Combined ascorbic acid in plant foodstuffs. Part I. J. Indian chem. Soc. **16**, 481 (1939).

Pal, J. C. (keine Ortsangabe): Ionizable iron in cow and human milk. Indian med. Gaz. **74**, 470 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9465 (1939).

Reifer, I. (keine Ortsangabe): Nitrate nitrogen in plant material. I. A micromethod for the determination of nitrate. II. A micromethod for the determination of total nitrogen in the presence of nitrate. New Zealand J. Sci. Technol.,Sect. B **20**, 341 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8528 (1939).

Ritterhoff (keine Ortsangabe): Quick method for the determination of iron and copper in storage butter. Molkerei-Ztg. (Hildesheim) **53**, 1478 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 535 (1939).

Ruemele, Th. (Bukarest): Zur Kenntnis der Tryptophanmethodik. (Über eine einfache, verbesserte Tryptophanbestimmung.) Z. Unters. Lebensmittel **79**, 453 (1940).

Scheunert, A. (Veterinär-physiologisches Institut der Universität Leipzig): Über den Vitamin-A-Gehalt einiger pflanzlicher Öle. Zugleich Bemerkung zu der Arbeit von *Maxim* und *Bors*. Klin. Wschr. **19**, 342 (1940).

Scheunert, A. und *Reschke, J.* (ebenda): Über den Vitamin-C-Gehalt der Kartoffeln. III. Mitteilung. Das Verhalten des Ascorbinsäuregehaltes beim Einfrieren und Wiederauftauen von Kartoffeln. Biochem. Z. **304**, 340 (1940).

Schultz, A. S., Atkin, L. und *Frey, C. N.* (keine Ortsangabe): The vitamin-B-contents of wheat, flour and bread. Cereal Chem. **16**, 643 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9461 (1939).

Sen-Gupta, Pratul Nath und *Guha, B. C.* (Indian Institute for Medical Research, Calcutta, and University College of Science, Calcutta): The estimation of vitamin C in foodstuffs. J. Indian chem. Soc. **16**, 549 (1939).

Sen-Gupta, Pratul Nath und *Guha, B. C.* (ebenda): Combined ascorbic acid in plant foodstuffs. Part II. J. Indian chem. Soc. **16**, 496 (1939).

Sozański, S. und *Cieslicki, St.* (keine Ortsangabe): Colorimetric determination of total phosphorus in soil by means of Lange's colorimeter, with the removal of the disturbing effect of iron upon the accuracy of the results. Roczniki Nauk rolniczych leśnych [Polish agric. Forest Annu.] **48**, 127 (deutsch 135) (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9513 (1939).

Sullivan, J. T. (keine Ortsangabe): Determination of hydrocyanic acid by the picric acid method and KWSZ photometer. J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 781 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 344 (1940).

Supplee, G. C. (The Borden Company, Bainbridge): Whey as a source of vitamins and vitamin products. Ind. Engng. Chem. **32**, 238 (1940).

Täufel, K. (nach Versuchen mit *H. Heinisch* und *W. Heimann*) (Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe): Zur Frage der Verbreitung von Squalen in pflanzlichen Fetten. Biochem. Z. **303**, 324 (1940).

Timofeyuk, K. M. (keine Ortsangabe): Formaldehyde method of determining ammoniacal nitrogen in fertilizer mixtures and ammonium superphosphates. Zavodskaja Lab. **8**, 101 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9521 (1939).

Tokuoka, Matuo und *Morooka, Hitosi* (keine Ortsangabe): The influence of microelements on the growth of herbage plants. III. *Beta vulgaris Linn.* J. Sci. Soil Manure, Japan **13**, 489 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9519 (1939).

Unverdorben, O. und *Fischer, R.* (keine Ortsangabe): The determination of boron in small amounts and traces. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **13**, 177 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 43 (1940).

Volk, Garth W. und *Harper, H. J.* (keine Ortsangabe): A revised method for the microscopic examination of natural structure and pore space in soils. Soil Sci. **48**, 141 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9512 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Ackermann, A. (Berlin-Lichterfelde): Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes. Kolloid-Z. **90**, 26 (1940).

Baudisch, O. und *Holmes, St.* (Saratoga Springs [N. Y.], USA., Staatliches Wissenschaftliches Institut für Balneologie und Geochemie): Neokupferron (α-Nitrosonaphthylhydroxylamin-ammonium), ein neues organisches Reagens in der chemischen Analyse. Z. analyt. Chem. **119**, 241 (1940). Die Methode ist zur Bestimmung von Spuren Eisen und Kupfer in großen Wassermengen gut geeignet.

Beet, A. E. und *Belcher, R.* (keine Ortsangabe): A rapid method for the determination of free and fixed ammonia in ammoniacal liquors. Fuel **18**, 116 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9583 (1939).

Benedicks, C. und *Ljunggreen, B.* (keine Ortsangabe): Some tests of anodic bright etching (polishing) of copper. Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **13**, No. 25, 1 (1940). Es werden viele Vergrößerungen gezeigt.

Brill, R. und *Rieder, F.* (I. G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslaboratorium Oppau): Über den experimentellen Nachweis adsorbierter Seifenschichten. Angew. Chem. **53**, 100 (1940).

Datsko, V. G. (keine Ortsangabe): Organic matter in water of certain seas. C. R. [Doklady] Acad. Sci. USSR **24**, 294 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 915 (1940).

Dunbar-Pole, A. G. (keine Ortsangabe): A new method for the gravimetric determination of tin in bronzes and brasses. Analyst **64**, 870 (1939).

Eisner, A., Sprunk, G. C., Clark, L., Fisher, C. H. und *Storch, H. H.* (Central Experiment Station U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh, Penna.): Hydrogenation of typical North american splint coals. Ind. Engng. Chem. **32**, 73 (1940). Mit einer Reihe von Vergrößerungen.

Eitel, W. und *Schusterius, C.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem und Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G. in Berlin-Siemensstadt): Die Auswertung übermikroskopischer Bilder zur Bestimmung der Kornverteilung von Tonen. Naturwiss. **28**, 300 (1940).

Esch, W. (keine Ortsangabe): Warning against experimenting with small quantities. (Antimony oxides in rubber.) Farben-Chemiker **10**, 129 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3133 (1940).

Janke, A., Holota, J. und *Mikschik, E.* (keine Ortsangabe): Micromethods for determining "injurious nitrogen". Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 516 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3121 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Koch, P.-A. (Dresden; unter Mitarbeit von *Günther Satlow*): Die technologischen Eigenschaften von Textil-Glasseide und -Glaswolle. Glas u. Apparat **21**, 35 (1940). Mikrobilder.

Kuroda, Kazuo (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo): Lead contents of the springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 153 (1940).

Lugaz-Mornet, G. (keine Ortsangabe): Determination of traces of copper in fabrics. Tiba **17**, 401 (1939).

Lur'e, Yu Yu und *Tal, E. M.* (keine Ortsangabe): Determination of small amounts of cobalt in ores, concentrates and tailings. Zavodskaja Lab. **8**, 383 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 44 (1940).

Mackenzie, K. J. (keine Ortsangabe): Spectrochemical analysis. Iron Age **144**, 21 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9181 (1939).

McGavack, J. (United States Rubber Company, N. Y.): *Hevea Latex* of large particle size. Ind. Engng. Chem. **31**, 1509 (1939).

Molnar, N. M. und *Grumer, J.* (Molnar Laboratories, New York, N. Y.): Volumetric estimation of lac on glazed candies. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 673 (1939).

Peltzer, J. (Köln): Nachweis und Bestimmung geringer Zuckergehalte durch Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure. Chemiker-Ztg. **64**, 122 (1940).

Raub, E. und *Wittum, M.* (Forschungsinstitut für Edelmetalle, Schwäb. Gmünd): Der Einfluß organischer Verbindungen auf die galvanische Vernickelung. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 71 (1940). Eine Reihe von Mikroaufnahmen illustrieren die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung der organischen Verbindung und ihrer Wirkung auf die Eigenschaften der Nickelbäder und Nickelüberzüge; es wird die Wirkungsweise der glanzerzeugenden Stoffe aufgeklärt.

Robinson, R. G. (keine Ortsangabe): Simple test for arsenic in lead alloys. Analyst **65**, 159 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2728 (1940).

Rusanov, A. K. und *Vasil'ev, K. N.* (keine Ortsangabe): Spectral analysis of minerals and solutions. Zavodskaja Lab. **8**, 832 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 50 (1940).

Schulze, K. E. (Bochum): Nachweis von Bleitetraäthyl in Kraftstoffen. Chemiker-Ztg. **64**, 47 (1940).

Siegert, Chr. (Laboratorium von Professor Dr. *H. Haupt*, Bautzen): Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs nach *Winkler*, aber ohne Verwendung von Kaliumjodid. Angew. Chem. **53**, 235 (1940).

Straub, J. und *van Amerongen, G. J.* (keine Ortsangabe): Microscopic onderzoek van zuiver wollen laken. Chemische en microscopische bepaling van een toevoeging van melkwol. Chem. Weekbl. **37**, 236 1940). Vergrößerungen.

Troutman, R. E. und *Vannoy, W. G.* (Krebs Pigment and Color corporation, Newport, Del.): Chalking of titanium dioxide, pigmented exterior finishes. Outside house paints. Ind. Engng. Chem. **32**, 232 (1940). Vergrößerungen.

Wilken, J. (keine Ortsangabe): Spectral-analytical determination of traces of iron in very pure aluminium. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **19**, 121 (1940); durch Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940).

Wilson, C. L. (keine Ortsangabe): Microchemical examination of Prussian blue writing ink. Chem. and Ind. **1940**, 163; durch Chem. Abstr. **34**, 2732 (1940).

Yamane, Sigeru (Rikagaku Kenkyüzyo [Instituto por Fizika kaj Kemia Esploro], Tokyo): Studi pri la influo de Aldonitaj Substancoj al la Hardigô de la Portlandcemento, III—VI. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **43**, 28 (1940).

Zinchenko, V. L. und *Bogdanov, I. I.* (keine Ortsangabe): Determination of fluorine in cryolite-alumina. Zavodskaja Lab. 8, 106 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 9191 (1939).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Aristarkhova, M. V. (keine Ortsangabe): Apparatus for the determination of small amounts of hydrocarbons in air. Azerbaidzhanskoe Neftyanoe Khoz. **1939**, No. 7, 15, übersetzt in Foreign Petroleum Techn. **7**, 383 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 2651 (1940).

Alten, A. H. W., Boerlage, Louise und *Garssen, J. E.* (Amsterdam, Laboratorium voor electrochemie van de Universiteit): Glaselectroden. Chem. Weekbl. **37**, 158 (1940).

Barnes, B. T. (keine Ortsangabe): A four-filter photoelectric colorimeter. J. opt. Soc. America **29**, 448 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 3 (1940).

Behrmann, Vivian G. und *Fay, Marion* (keine Ortsangabe): A glass electrode vessel for the determination of blood p_H. Science [New York] **90**, 187 (1939); durch Chem. Abstr. **33**, 8665 (1939). Die Apparatur ist für sehr geringe Blutmengen geeignet.

Bürger, K. (Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, München): Über eine neue Apparatur zur Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach *Pregl-Beckmann*. Chem. Fabrik **13**, 54 (1940).

Goldberger, Esther, W. (Staten Island, N. Y.): A comparative study of the erythrocyte sedimentation test with the *Hellige-Vollmer-(Langer)*-microsedimeter and the modified *Westergreen* method. J. Lab. clin. Med. **25**, 657 (1940).

Jaulmes und *Rivemale* (Section de Montpellier): Appareil de *Marsh* décelant le 0,0001 milligramme d'arsénic. Bull. Soc. chim. France [5], **7**, 69 (1940).

Kalden, H. (Berlin): Arbeiten mit dem Übermikroskop. Chemiker-Ztg. **64**, 129 (1940). Mit einer großen Anzahl von Aufnahmen.

Laitinen, H. A. und *Kolthoff, I. M.* (School of Chemistry of the Institute of Technology, University of Minnesota): A study of diffusion processes by electrolyses with microelectrodes. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3344 (1940).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Magee, J. L., de Witt, Th. W., Coolidge Smith, Elisabeth und *Daniels, F.* (Department of Chemistry of the University of Wisconsin, Madison, Wis.): A photocalorimeter. The quantum efficiency of photosynthesis in *Algae*. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3529 (1939).

Pöschl, Th. (keine Ortsangabe): A micro-tearing machine for the photomicrographic and microcinematographic examination of materials. Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 189 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 289 (1940).

Smirnov, A. A. (keine Ortsangabe): The determination of the p_H of small quantities of liquid and circulating blood with the use of a glass electrode. J. Physiol. USSR **26**, 305 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 124 (1940).

Smit, W. M. (keine Ortsangabe): Apparatus for determining the melting curve of a small quantity of material. Chem. Weekbl. **36**, 750 (1939).

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Microchemistry at the Boston Meeting of the American Chemical Society

(September 14, 1939)

Among the many scientific papers which were presented before the members of the American Chemical Society at its recent Boston meeting, the ones which were given in the Division of Microchemistry were conspicuous not only for their originality and scientific interest, but also for the discussion which they aroused.

Under the able guidance of the chairman, Dr. *L. T. Hallett*, the divisional time schedule was strictly adhered to throughout the whole day so that a total of 15 papers could be heard and discussed.

The first paper was by Dr. *S. Steven Brodie* of the Jewish Hospital of Brooklyn who presented a modification of the conventional Dumas determination whereby the combustion is effected in vacuum, water vapor being employed to sweep out the system. The gases were passed through 50% KOH and the residual nitrogen was collected over mercury. However, since no correction was made for the aqueous tension of the 50% KOH which is known to be about 9 mm at room temperature, it would seem that an error might be introduced amounting to 1%.

A modification of the *Abrahamczik* absorption tubes for the micro carbon and hydrogen determination was reported by Dr. *Ralph O. Clark* of the Gulf Research and Development Co. of Pittsburgh. It was found that these tubes compare favorably with the usual *Pregl* tubes in accuracy, ease of handling, and absorption capacity. They were found to be unaffected by variations of humidity and temperature, and when closed off gave a remarkable weight consistency even upon standing over night. Since only oxygen was employed in the system, a considerable saving in time was achieved, and the first analysis of each morning was as good as the rest. Only the side arms were wiped, the rest of the tube being untouched except for the wire fork.

Dr. *L. T. Hallett* of the Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., reported favorable progress in his investigation of the volumetric determination of organic sulfur. This procedure is of particular interest to American industry because of the tremendous time saving over the gravimetric method. The apparatus previously described by *Grote* is employed, but it is modified by the introduction of a 10000 volt electro-precipitation device at the exit end of the combustion tube. This is necessary to prevent any loss of sulfur through the escape of a sulfur trioxide mist which can pass unabsorbed through water. The combustion gases are absorbed in distilled water, neutralized to phenolphthalein, and the indicator color discharged by a slight back-titration with acid. The sulfate ion is titrated with barium chloride using tetrahydroxyquinone as an indicator, comparison of the end point being made with the use of a No. 21 Wratten color filter. Although a correction has to be applied

depending upon the amount of sulfur present, reliable analyses were achieved. The significant paper was illustrated by beautiful Kodachrome slides.

Father *Richard B. Schmitt*, S. J. of Loyola College, Baltimore, Md., reported some of his results with the molecular weight apparatus of *Sucharda* and *Bobranski*. Approximately 15 mg of sample were weighed on an analytical balance, and benzene served as solvent. No mention was made of a possible change of concentration because of the vapor pressure of benzene which depends on the length of time the solution is heated.

W. MacNevin of the Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, Ohio, discussed the precision of the micro determination of copper by electro-deposition from solutions of pure copper sulfate. He found that the precision amounts to $\pm$ 0,015 mg for a series of determinations on 1 to 2 mg samples of copper. The poorest operation was that of weighing on the microchemical balance. He used an old Sartorius balance with gold wire rider and with a shielded beam.

An interesting account of an industrial adaption of the residue determination was given by Mr. *A. R. Norton* of the Calco Chemical Co., Bound Brook, N. J. He described an automatic electric micro ashing furnace in which two determinations could be accomplished simultaneously. Instead of a movable burner, the heating unit is stationary. Two quartz tubes, each containing a platinum boat in a *Coombs-Alber* tube, are slowly drawn through the heated zone by means of a worm gear drive. Semi-micro samples were taken, since the amount of metal in the organic compounds analyzed was small.

Dr. *W. R. Kirner* of the Coal Research Laboratory, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., presented a paper entitled "The Microanalysis of Certain Binary Mixtures of Benzene Carboxylic Acids by means of Neutralization Equivalent Determinations". He encounters such mixtures in coal research. The mean neutralization equivalent of a binary mixture of acids is determined, and by means of two simultaneous algebraic equations the amount of each constituent in the acid mixture is calculated. Thus

$$x + y = W \text{ and } \frac{x}{A} + \frac{y}{B} = T, \text{ where}$$

x = mg of acid of neutralization equivalent A,
y = mg of acid of neutralization equivalent B,
W = mg of mixture, and
T = ml of 0,01 N NaOH necessary to neutralize the mixture.

The number of carboxyl groups in each individual acid must be known, however. Experiments with known mixtures revealed that the accuracy of the results is approximately 2% for acids whose neutralization equivalents differ by 13 units or more.

A very interesting as well as cultural paper was read by Dr. *Rutherford J. Gettens* of the Fogg Art Museum, Harvard University, Cambridge, Mass. The author showed how microchemical methods are of great use in the technical examination of paintings and other works of art. Micro samples must be taken for investigation not only to prevent undue mutilation of the object, but also because many microscopic details in the structure of a work of art may be in themselves significant. Tiny samples of the pigments found in various layers of a painting, for example, will serve to identify the time, place of origin, condition, authenticity, and occasionally, the attribution of paintings. Cross sections of paint films may be examined under the

microscope and a comparison of unknown materials with known materials is often possible. Pigments may be listed chronologically, especially the more recent organic dyes. Mineral pigments may be classified as to their geographical and geological occurrence. Famous painters may be associated with certain rock grindings which came from the earth near the places where they lived. However, final decisions as to the genuiness or authenticity of doubtful paintings are usually made by art experts on the basis of technique and subject material.

Dr. *George L. Royer* of the Calco Chemical Co., Bound Brook, N. J., discussed various important factors in the use of color photography by the chemical microscopist. He showed that the technical advance in the art of color photography has offered the chemist a new tool for recording his observations. The Kodachrome process is quite satisfactory because it gives bright transparencies which can be projected to great magnifications since the film is composed of dye layers which are free from silver grain. The essential pieces of apparatus for this work were described including the camera, attachments necessary to connect it to the microscope, and a photoelectric exposure meter. Microcinematography in color and the photoelectric method used to determine the exposure were described.

Dr. *Clement J. Rodden* of the National Bureau of Standards, Washington, D. C., reported an analytical method for the determination of arsenic in iron, steel, copper-base alloys, and tin-base bearing metals whereby the arsenic is obtained as the trichloride, distilled, oxidized to arsenic acid and converted to the blue arsenic-molybdate compound. The transmission of the colored solution is measured with a photoelectric colorimeter, and the amount of arsenic determined from comparison with a curve obtained by using known amounts of arsenic. The color may also be matched against standards with a visual colorimeter. This rapid method is applicable to as little as 2 micrograms of arsenic in a 100 mg sample.

Dr. *A. A. Benedetti-Pichler* of Washington Square College, New York University, New York, N. Y., presented the results of a theoretical investigation on the limits of identification of simple confirmatory tests, where a precipitate is formed or a coloration is developed. He pointed out that the ultimate limits of identification should be obtained with test solutions approximating limiting concentrations and working on the smallest available scale. The last-mentioned limit is set by the ultimate refinements in experimental technique among which is the use of hemispherical drops of 2 μ diameter which has been made possible by the development of micromanipulators.

In considering tests based on the formation of precipitates where the limit of identification might be estimated from the limiting concentrations in the corresponding test tube reactions, attention must be paid to the often greatly increased solubility of small crystals as well as the total volume of precipitate. The author made mention of the *Ostwald-Freundlich* equation:

$$(1-\alpha+n\alpha)\frac{RT}{M}\,\mathrm{nl}\,\frac{S_r}{S}=\frac{2\sigma}{dr}$$

where

α = the degree of ionization,
n = the number of ions,
M = the molecular weight,
σ = the surface energy,
d = the density of the particles,
S_r = the solubility of particles of diameter = r,
S = the solubility as ordinarily determined, and
r = the diameter of the particles.

By means of this equation the limit of precipitation of $BaSO_4$ was estimated to be 10^{-15} g of Ba.

In estimating the theoretical limit of identification of tests based on the appearance of colorations, if one assumes that *Beer*'s law still holds at high dilutions, the intensity of the coloration can be determined by the ratio: mass of colored substance /cross section area showing the test. For example, the area of a drop $2\,\mu$ diameter $= 3 \times 10^{-6}$ mm^2, and $1{,}5 \times 10^{-13}$ g of Fe should produce in this drop the Prussian blue coloration.

The author reported that his experimental findings verified the above-mentioned theory.

Dr. *H. A. Frediani* of Louisiana State University, University, La., reported on the use of a saturated solution of nitrobarbituric acid in 1 N HCl as a reagent for the alkaline earth ions. Precipitation is negative with Al^{+++}, Sb^{+++}, As^{+++}, Bi^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Li^+, Na^+, Sn^{++}, and Sn^{++++}. However, nicely formed crystalline precipitates are given by the following ions: NH_4^+, Ba^{++}, Cd^{++}, Ca^{++}, Cs^+, Co^{++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, K^+, Rb^+, Sr^{++}, Tl^+ and Zn^{++}. The reagent seems particularly sensitive to magnesium. The limits of identification are: Mg 0,0007 γ, Ca 0,5 γ, Sr 0,25 γ, and Ba 0,5 γ.

Dr. *T. G. Rochow* of the American Cyanamide Co., Stamford, Conn., presented some new microscopic data on certain commercial and inorganic materials commonly met in his work. He finds it necessary to obtain optical data on many materials which are not available in the handbooks of such data.

In the discussion which followed this paper it was pointed out that it is the responsibility of the industrial microscopist rather than that of the teacher to publish data of this kind since the former is constantly meeting certain types of commercial material in his routine work. Prof. *C. W. Mason* stated that it has always been the custom for compilers of optical data to include in their tables only those materials for which all of the optical data is complete. Many important substances are thus omitted.

The last paper of the day was read by Dr. *Carl E. Otto* of the University of Maine Orono, Me., who showed some slides illustrating desk equipment designed for use in his class in chemical microscopy.

At the conclusion of the presentation of papers there was a brief business meeting at which Prof. *C. W. Mason* of Cornell University was elected Divisional Chairman for the coming year, Dr. *G. E. F. Lundell* of the National Bureau of Standards vice-chairman, and Dr. *G. L. Royer* of the Calco Chemical Co. Secretary.

It was announced that a committee has been established for standardized microchemical reagents, and that the National Bureau of Standards may prepare samples of standard purity for use in quantitative organic microelementary analysis. Dr. *J. A. Kuck*, Secretary of the Committee for Standardization of Microchemical Apparatus announced that a second report of this series, the Dumas determination, was ready for distribution.

Julius A. Kuck.

99th Meeting of the American Chemical Society in Cincinnati, Ohio, Division of Microchemistry

(April 8–12, 1940)

The spring meeting of the A. C. S. in Cincinnati, Ohio, was attended by an unexpectedly large number of chemists, over 3500 being present; thus, the sessions of the Division of Microchemistry on April 10th were well

attended, the lecture hall being filled to overflowing during some of the presentations. The number of microchemical papers on the program was comparatively small; however, they presented a well balanced cross-section of the entire field of general and applied, inorganic and organic microchemistry. As usual, a divisional luncheon brought together about 45 microchemists and their friends for the valuable exchange of experience and new ideas. A short business meeting at the end of the afternoon session dealt with the proposed fusion of the Section of Analytical Chemistry with the Division of Microchemistry; the final vote will be taken at the fall meeting in Detroit, Michigan. A discussion was held on the problem of recommending uniformity in the writing of microchemical terms, as e.g., microgram = γ, in the publications of the A. C. S. and other scientific journals.

In his introductory remarks the chairman of the Division of Microchemistry, *C. W. Mason*, stressed the importance of active local microchemical societies. Progress has been made with the introduction of micro- and semi-macro methods into the teaching schedules of high schools, colleges, and universities, but we are still far from the goal that each chemist should have a training in microchemistry! The American industry has become interested in the practical application of microchemistry, being in need of microscopical methods as well as qualitative and quantitative microtechniques. Unfortunately, the demand for even only partly trained microchemists cannot be filled at present. It is hoped that in the near future microchemistry will be a standard course in all science curricula.

Mary L. Willard and *William L. Dentler*, Pennsylvania State College, State College, Pa.: The optical properties of p-p′-diamino-diphenyl-methane and some of its derivatives. — The optical characterisation of crystals, especially of organic compounds and their derivatives, is of importance in the field of organic qualitative analysis for the purpose of identification, for the relationship of composition and structure, and for the determination of purity. In addition to melting points by the capillary method the constants determined were refractive index, optic axial angle, optical sign, color, pleochroism, and crystal system. The studies considered the acetic, propionic, butyric, caproic, and stearic acid derivatives of p-p′-diamino-diphenylmethane; their preparation and purification was described in detail.

Mary L. Willard and *Margaret Z. Jones*, Pennsylvania State College, State College, Pa.: Optical properties of a series of phenylthiourea derivatives. — The purpose of this study was similar to the above mentioned work; in addition, a differentiation among homologs was desirable. The preparation of symmetrical thioureas, from the amine and CS_2, and of unsymmetrical thioureas, from the amine and phenylisothiocyanate, were described and the optical properties studied, the importance of a thorough purification of each product being stressed.

Lothrop Smith and *Philip W. West*, State University of Iowa, Iowa City, Iowa: A comprehensive study of interferences occurring with selected drop reactions. — The literature gives only incomplete information with regard to interferences in drop test reactions. A systematic study of interferences is very important and has been approached in a novel way. A scheme of inorganic analysis by means of drop tests has been developed and described in detail;

it was based on the fusion of the solid material or mineral in a sodium carbonate bead to which some sodium peroxide was added. After treating with water, the soluble (aqueous) part was separated from the insoluble part, which was then dissolved in hydrochloric acid (acid part). Since, through this treatment, cations and anions were in a defined form of valence, the disturbing interferences could be limited to a small number. In addition, a complete survey was made of all possible interferences for each test, and the results were checked at intervals with sets of freshly prepared solutions. Many discrepancies with the statements found in the literature were uncovered. Although this systematic study is still in progress, the ultimate result will be a very valuable contribution to the field of microanalysis.

Herbert K. Alber, Biochemical Research Foundation, Philadelphia, Pa.: Systematic qualitative organic microanalysis. Introduction. Microtechniques for the purification of organic compounds. — This paper was presented *in memoriam* of the recently deceased pioneer of microchemistry, Dr. *Friedrich Emich* of Graz, who in 1930 had already recognized the importance of a survey of all microtechniques with regard to their application to a systematic scheme of qualitative organic analysis. Since 1933, the author has studied numerous decigram, centigram, and milligram procedures, compared their relative value in the schemes of qualitative analysis by *Mulliken*, and by *Shriner* and *Fuson* when possible, on a quantitative basis —and determined the basic requirements for each microtechnique. Previous presentations dealt with the general scheme,[1] with physical constants, semi-quantitative elementary analysis, preparation of derivatives and influences on yields due to hygroscopicity, etc., and purification by extraction.

The separation of mixtures, the purification of the unknown compound, and the preparation of derivatives have to be treated together. Procedures for mechanical separation, grinding and mixing, evaporation, drying, extraction, distillation, determination of temperatures, sublimation, recrystallisation, and separation of solid from liquid phase (including temperatures other than room temperature) have been compared and were illustrated by means of selected Kodachrome slides. New or modified apparatus consisted of a quick weighing spring balance, a micro-mortar with pestle, a combined separatory and sedimentation funnel, and a device for filtration at higher than room temperature or in an atmosphere of inert gas.

Donald M. Hubbard, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio: Determination of mercury in urine, a photometric method using di-β-naphthylthiocarbazone. The compound is a homolog of dithizone and can be used in a photometric "mixed color" method. After decomposition of the organic material, copper was removed in the first step, since it interfered, and mercury was separated in the second step as the complex of di-β-phenylthiocarbazone, which was found suitable for the final photometric determination. Five micrograms of mercury could be determined with an accuracy of $\pm$ 0,2 micrograms, larger amounts, up to 50 micrograms, with an error of $\pm$ 2%.

William M. McNevin and *Raymond A. Bournique*, Ohio, State University, Columbus, Ohio: The determination of copper in cast iron by direct microelectrolysis. This represents a practical problem of importance for industrial

[1] J. Franklin Inst. **226**, 813 (1938).

control analysis. Careful consideration has been given to all factors influencing the electrolytic deposition of copper on platinum electrodes in solutions containing the elements present in cast iron. *Pregl* cells as well as those by *Clarke* and *Hermance* were used. An important factor was the sampling; individual sampling being compared against aliquot sampling. The former method gave higher results, probably due to deposition of graphite.

F. W. Power, Fordham University, New York, gave a preliminary report for the committee on micro standards and reagents. Various compounds have been recommended which would be suitable as standards for carbon and hydrogen, nitrogen, sulfur and halogen determinations. A careful study of the errors in the microanalytical carbon and hydrogen determination[1] served as the basis for establishing the desirable and necessary limits of impurity. Ease of preparation and distribution, stability, uniformity, are some of the factors which have to be considered before a final decision can be made. Only a few reagents have been studied in the short time since the committee has been established.

The afternoon session was presided over by *G. E. F. Lundell*, Bureau of Standards, Washington, D. C.

J. A. Kuck, College of the City of New York, N. Y., and *J. B. Niederl*, Washington Square College, New York, N. Y.: Micro-Carius halogen and sulfur determination.—Some of the undesirable features of the Carius-method (explosion, long heating, contamination with glass) could be eliminated by combination of procedures developed by *F. Emich* and *F. Pregl* and the introduction of a differential weighing of the silver halide precipitate. 0,3 ml. of nitric acid was recommended, the time of heating was reduced to $^1/_2$ hour, and the filter tube was weighed first with the silver halide precipitate and then after dissolving the precipitate with 30% potassium iodide. The benzidine method was recommended for the determination of sulfur; the precipitation of the benzidine sulfate was accomplished after filtering the solution. Careful checking of the fritted-glass filter tube (porosity No. 3) allowed its use without any additional filter mat. The halogen method was checked in student courses. The results indicated an accuracy within the usually accepted limits.

Alsoph H. Corwin, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland: A study of the microchemical balance. — Without any further improvement of the microchemical balance of the *Kuhlmann* type, no fundamental progress can be expected in the standard methods of gravimetric microanalysis; this is especially true for the carbon and hydrogen determination if a relatively high degree of accuracy ($\pm$ 0,1%) is required for organic compounds of higher molecular weight. To comply with this requirement, the weighings on the balance must be reproducible to 0,001 milligram. The efforts towards determining and evaluating the factors which influence this degree of reproducibility were described in detail, covering experience collected during a period of 6 years' work.

After each individual error was determined, an attempt was made to eliminate it from the design of a new instrument. The interesting details of

[1] Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 660 (1939).

this report can be only summarized briefly: radius of curvature of knives should not exceed 0,25 microns; mounting of the knife edges by means of screws is preferable over the American method of inserting them directly into the beam; a method is described for determining the deviation of the knife edges in contact with the flat bearings from a mathematically straight line; the importance of smoothly working arresting devices is stressed; a pointer brake device is recommended; influences of temperature can be eliminated by a special metal case; agate is still the best material for knife edges, although it shows hygroscopic properties. From this study the logical consequences have been drawn. Methods for improving the performance of balances already in operation were described.

G. L. Royer, A. R. Norton, and *O. E. Sundberg,* American Cyanamid Company, Bound Brook, N. J.: Modifications in the microcombustion method for carbon and hydrogen.—The apparatus and technique of *Pregl* for the above method have been modified to meet the demands arising from their application to industrial analysis. The automatic combustion apparatus gave a uniform rate of heating of the sample; standard ground-glass joints connected the absorption tubes and allowed them to be weighed while filled with oxygen; there was a simplification of the combustion tube filling; elimination of a preheater; elimination of the wiping of the absorption tubes, and consequently shorter intervals of waiting before the weighing: these are some of the improvements necessary for routine analytical work under special conditions. Time was saved not by shortening the actual time needed for one combustion, but by the availability of the analyst for other work during the *automatic* combustion. Kodachrome slides illustrated the new equipment.

R. N. Evans, J. E. Davenport, and *A. J. Revukas,* Consolidated Edison Company, New York, N. Y.: A microgravimetric procedure for the determination of active hydrogen by the Grignard reagent.—Instead of using volumetric measurements, the methane evolved was burned to carbon dioxide and water, the water being absorbed in the ordinary microabsorption tube, and weighed. Grignard reagents of the type of n-butyl-magnesium halide yielded four times the weight of carbon dioxide per unit volume of hydrocarbon when compared with methyl-magnesium halide. The uncertainty regarding other gases evolved during the reaction was eliminated by the gravimetric procedure.

The improved apparatus[1] had an interchangeable cell, the reagent was added with syringes through rubber stoppers, and then could be syphoned from the second cell (placed in series) onto the sample without air contamination. Very interesting results were obtained with this improved method, which showed high results for organic acids, the unsuitability of compounds of the peroxide type, the reactivity of the second hydrogen in the water molecule, water absorbed on paper behaving like an alcohol, etc. The application to research in the field of impregnating paper insulating tapes is stressed.

J. A. Kuck, College of the City of New York, N. Y., reported on the progress made by the committee on the standardization of microchemical apparatus. Two preliminary reports (on carbon and hydrogen, and on nitrogen-Dumas) have been corrected according to suggestions coming from members of the

[1] Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 11, 553 (1939).

division and manufacturers or dealers of microchemical apparatus. The importance of strict specifications within very narrow limits was emphasized. Reports on apparatus for the halogen and sulfur determinations are in preparation. When finished these 4 reports will cover the most important part of microchemical apparatus and will present the necessary ground work for future standardization. Improvements will be considered from time to time, and this undertaking should not be misunderstood as excluding ingenious developments of the existing apparatus.

It is believed that probably for the first time a strict and logical correlation of all dimensions in the various units of one set-up has been obtained.

Each of the aforementioned papers was followed by lively discussions, showing the wide interest which has developed for microchemistry.

April 26, 1940. *Herbert K. Alber*, Philadelphia, Pa.

Buchbesprechung.

J. Mika: **Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse.** (42. Band der Sammlung „Die chemische Analyse". Herausgegeben von *W. Böttger.*) Mit 19 Abb. und 4 Tabellen. XII und 180 S. Stuttgart: F. Enke, 1939. RM 18,—; geb. RM 19,60.

Als neuer Band in der Sammlung „Die chemische Analyse" ist von *Josef Mika* ein Buch über Mikromaßanalyse erschienen. Das Werk ist als Leitfaden gedacht, der das Einarbeiten in die Mikromethodik erleichtern soll. Da ja gerade für die Mikromaßanalyse außer bei den Chemikern auch noch bei Medizinern, Biologen und anderen Naturwissenschaftern lebhaftes Interesse besteht, wird das Buch durch die systematische Erörterung der Grundlagen ein sehr willkommenes Hilfswerk darstellen. Um dem weniger Erfahrenen entgegenzukommen, sind einige besonders wichtige theoretische Grundlagen kurz behandelt, trotzdem dies über den eigentlichen Rahmen des Buches hinausgeht. Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, daß die Mikromethodik nur in der Anwendung entsprechend verkleinerter Makrogeräte besteht. In dieser Hinsicht wird die eingehende und kritische Behandlung, die der Verfasser den benötigten Vorrichtungen angedeihen läßt, sicherlich aufklärend wirken. Vor allem genügt es natürlich nicht, die Meßgeräte zu verfeinern, wenn die Endpunktsbestimmung an sich nicht die entsprechende Empfindlichkeit aufweist. Der Verfasser beschäftigt sich daher eingehend mit den drei Möglichkeiten der Endpunktsbestimmung, nämlich der Farbindikation, der potentiometrischen und der konduktometrischen Indikation, und diskutiert die Bedingungen, die beim Arbeiten mit wenigen Milligramm erfüllt werden müssen, um die geforderte Genauigkeit von wenigstens 1% zu erreichen. Anschließend werden die zu wählenden Wirkungsgehalte der Maßlösungen und die verschiedenen Möglichkeiten zur Messung der verbrauchten Maßlösung besprochen. Besonders erfreulich ist die ausführliche Beschreibung der benötigten Apparaturen, da man an Hand der übersichtlichen, mit Maßstäben versehenen Zeichnungen ohne weiteres in der Lage ist, die einzelnen Methoden in der richtigen Anordnung nachzuarbeiten. An die allgemeinen Ausführungen schließt sich ein spezieller Teil über Neutralisations-, Oxydations- und Reduktions- sowie Komplexbildungs- und Fällungsanalyse, für den die Beispiele so gewählt wurden, daß die praktische Auswertung der vorangehenden theoretischen Auseinandersetzungen vorgeführt wird.

Das Buch, das den behandelten Stoff in wirklich klarer und übersichtlicher Form bringt, muß als erste zusammenhängende Darstellung dieses Teilgebietes der quantitativen Mikroanalyse wärmstens begrüßt werden.

E. Kroupa-Wien.

Autorenverzeichnis.

American Chemical Society. (Sitzungsbericht.) S. 333.

American Chemical Society, Division of Microchemistry. (Sitzungsbericht.) S. 336.

Arbeitsgruppe für Mikrochemie. (Tätigkeitsbericht.) S. 112.

Baldassi, G. La titolazione polarografica del rame nel fegato di diverse specie animali. S. 258.

Barth, T. W., C. W. Correns und *P. Eskola.* Die Entstehung der Gesteine. (Besprechung.) S. 198.

Beck, G. Nachweis von Vitamin C und organischen Säuren mit Kobaltiaken. S. 289.

Burtsell, A. T., s. *Müller, R. H.* S. 209.

v. Christiani, A. Freiherr. Über ein neues physiologisch wirksames Oxydationsprodukt des Ergosterins. (Vorläufige Mitteilung.) S. 183.

Correns, C. W., s. *Barth, T. W.* S. 198.

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen. I. Mitteilung. S. 125.

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen. II. Mitteilung. S. 136.

Dubský, J. V. Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie. XI. Mitteilung. S. 145.

Eskola, P., s. *Barth, T. W.* S. 198.

Fischer, R. Eine Vorrichtung zur Untersuchung flüchtiger und flüssiger Substanzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat. S. 173.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, II. Band. (Besprechung.) S. 200.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 38: Thallium, Lfg. 1; Systemnummer 67: Iridium; Systemnummer 68: Platin, Teil A, Lfg. 3, Teil C, Lfg. 1. (Besprechung.) S. 201, 202.

Hecht, F. und *F. Korkisch.* Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Zirkonen im Hinblick auf die geologische Zeitmessung. S. 30.

Hegedüs, M. und *I. Juvancz.* Bestimmung von Kalium und Natrium im Blutserum für Mikromengen. S. 113.

Hurka, W. Kaliumjodid als Urtitersubstanz zur Titerstellung von Natriumthiosulfat. S. 294.

Hynes, W. A. and *L. K. Yanowski.* Studies on the application of salts of complex cations to the microscopic detection of anions. XI. S. 280.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1940. (Besprechung.) S. 202.

Johnson, H. C. and *P. L. Kirk.* Quantitative drop analysis. XII. S. 254.

Juráný, H. Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis (als $CsPbJ_3$). S. 14.

Juvancz, I., s. *Hegedüs, M.* S. 113.

Kirk, P. L., s. *McCready, R. M.* S. 23.

Kirk, P. L., s. *Johnson, H. C.* S. 254.

Korkisch, F., s. *Hecht, F.* S. 30.

Liechti, A. Röntgenphysik. (Besprechung.) S. 202.

Malowan, L. S. A method of qualitative determination of morpholine. S. 285.

Martini, A. Beitrag zur Mikrochemie des Berberins. S. 231.

Martini, A. Über einige Unterscheidungsreaktionen der wichtigsten Cinchonaalkaloide. S. 235.

McCready, R. M., H. K. Mitchell and *P. L. Kirk.* Quantitative drop analysis. XI. S. 23.

Mika, J. Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. (Besprechung.) S. 342.

Mitchell, H. K., s. *McCready, R. M.* S. 23.

Mitsche, R. und *M. Nießner.* Angewandte Metallographie. (Besprechung.) S. 204.

Morello, Maria Aurelia. Über den mikrochemischen Nachweis und die Verbreitung des Eisens in den Pflanzen. S. 245.

Müller, R. H. and *A. T. Burtsell.* A comparative study of the micro methods for determining copper with a photoelectric colorimeter. S. 209.

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 82, 186, 299.

Nießner, M., s. *Mitsche, R.* S. 204.

Remy, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. (Besprechung.) S. 206.

Schlenk, W. Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. II. Band. (Besprechung.) S. 206.

Shead, A. C. Cupric ammonia picrate for the identification of copper and picric acid. S. 229.

Strebinger, R. Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen. (Besprechung.) S. 207.

Tetzner, E. Erhöhung der Empfindlichkeit der Ninhydrinreaktion durch Zusatz von Spuren von Ascorbinsäure. S. 141.

Tiedcke, C. Zur Ausführung der Mikroelementaranalyse (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff). S. 64.

Vorratspflege und Lebensmittelforschung. Zeitschrift. (Besprechung.) S. 207.

Whitmore, W. F. and *C. A. Wood.* Scheme for the microchemical separation of some toxicologically important alkaloids. S. 1.

Wood, C. A., s. *Whitmore, W. F.* S. 1.

Yanowski, L. K., s. *Hynes, W. A.* S. 280.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.